

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM Pd/H₂

von
Peter Löchner
aus Stuttgart

1977

Kalorimetrische Untersuchungen
im System

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Kalorimetrische Untersuchungen am System Pd/H₂

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Peter Löchner
aus Stuttgart

1977

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.1977

Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. E. Schweizer
Erstberichterstatter:	Professor Dr. G. Wedler
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. P. Wißmann

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit vom Oktober 1973 bis Dezember 1976 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Wedler für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und seine nützliche Kritik bei der Deutung der Ergebnisse.

Inhaltsverzeichnis

I - III Literaturverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Versuchsordnung	3
2.1	Ultrahochvakuumapparatur	3
2.2	Das Kalorimeter	5
2.3	Elektrische Registriereinrichtungen	7
2.3.1	Temperaturmessung	7
2.3.2	Widerstandsmessung	9
3.	Versuchsdurchführung	9
3.1	Erzeugung des Ultrahochvakuums	9
3.2	Aufdampfen und Tempern der Filme	10
3.3	Einkühlen der Meßzelle	10
3.4	Bestimmung der Sorptionswärme	11
3.4.1	Arbeitsweise des Kalorimeters	11
3.4.2	Rechnerische Anwendung der Kalorimetergleichung (Tian-Gleichung)	12
3.4.3	Messung und Eichung bei den vorliegenden Untersuchungen	15
3.4.4	Empfindlichkeit des Kalorimeters	17
3.5	Bestimmung der Filmdicke	17
3.6	Struktur der Filme	18
4.	Meßergebnisse	18
4.1	Meßtemperatur 273 K	18
4.1.1	Widerstandsmessung	19
4.1.1.1	Spezifischer Widerstand der unbelegten Palladiumfilme	19
4.1.1.2	Widerstandsänderung der Filme bei der Wasserstoffbelegung	23
4.1.2	Sorptionswärme	31
4.1.3	Druckmessung	37
4.2	Meßtemperatur 178 K	45
4.2.1	Widerstandsänderung der Filme bei der Wasserstoffbelegung	45
4.2.2	Sorptionswärme	48

4.2.3	Druckmessung	53
4.3	Meßtemperatur 77 K	55
4.3.1.1	Widerstandsänderung beim Belegen der Filme mit Wasserstoff bis unmittelbar nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums	56
4.3.1.2	Widerstandsänderung beim Belegen der Filme mit Wasserstoff nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums	60
4.3.2.1	Sorptionswärmen beim Belegen der Filme bis unmittelbar nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums	66
4.3.2.2	Sorptionswärme beim Belegen der Filme mit Wasserstoff nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums	70
4.3.3	Druckmessung	75
5.	Literaturhinweise, die hinsichtlich einer Deutung der Meßergebnisse gegeben werden	77
5.1	Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche einer Palladiumprobe	77
5.2	Übergang von der Adsorption zur Absorption	80
5.3	Absorption von Wasserstoff im Volumen einer Palladiumprobe	82
6.	Deutung der Meßergebnisse	89
6.1	Meßtemperatur 273 K	89
6.2	Meßtemperatur 178 K	95
6.3	Meßtemperatur 77 K	97
7.	Bewertung der Meßergebnisse	101
8.	Zusammenfassung	106

Literaturverzeichnis

- (1) G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim 1970
- (2) G. Wedler, H. Strothenk
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 214 (1966)
- (3) G. Wedler
Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 24, 73 (1960)
- (4) H. Strothenk
Dissertation, Hannover 1965
- (5) F.J. Bröcker, G. Wedler
Discuss. Faraday Soc. 41, 87 (1966)
- (6) R.G. Clem, E.H. Huffman
Anal. Chem. 37, 86 (1965)
- (7) H. Wenzel
Dissertation, Hannover 1968
- (8) M. Ritter
Dissertation, Erlangen 1976
- (9) Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, Band II, Teil 6,
Springer-Verlag, Berlin 1959
- (10) E.H. Sondheimer
Adv. in Phys. 1, 1 (1952)
- (11) G. Wedler, M. Fouad
Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 40, 1 (1964)
- (12) P.E.C. Franken, R. Bouwman, B.E. Nieuwenhuys,
W.M.H. Sachtler
Thin Solid Films 20, 243 (1974)
- (13) G. Wedler, G. Fisch
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 1161 (1972)
- (14) L. Nordheim
Ann. Physik 2, 607 (1931)
- (15) P. Wißmann
Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 71, 294 (1970)
- (16) G. Wedler, G. Fisch, H. Papp
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 186 (1970)

- (17) A. Sieverts
Z. physik. Chemie 88, 464 (1914)
- (18) J.D. Clewley, T. Curran, T.B. Flanagan, W.A. Oates
J. C. S. Faraday Trans. I 69, 452 (1973)
- (19) F.A. Lewis
The Palladium/Hydrogen-System,
Academic Press, London-New York 1967
- (20) H. Conrad, G. Ertl, E. Latta
Surface Sci. 41, 435 (1974)
- (21) A.W. Aldag, L.D. Schmidt
J. Catalysis 22, 260 (1971)
- (22) R. Duš, W. Lisowski
Surface Sci. 59, 143 (1976)
- (23) D.D. Eley
Discuss. Faraday Soc. 8, 34 (1950)
- (24) K. Christmann, G. Ertl, O. Schober
Surface Sci. 40, 66 (1973)
- (25) I. Szymerska, M. Lipski
J. Catalysis 41, 197 (1976)
- (26) R. Suhrmann, G. Schumicki, G. Wedler
Z. Naturforsch. 19a, 1208 (1964)
- (27) R. Suhrmann, G. Schumicki, G. Wedler
Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 42, 187 (1964)
- (28) A.J. Maeland, T.R.P. Gibb
J. physic. Chem. 65, 1270 (1961)
- (29) G. Nelin, K. Sköld
J. Phys. Chem. Solids 28, 2369 (1967)
- (30) G. Nelin, K. Sköld
J. Phys. Chem. Solids 36, 1175 (1975)
- (31) H.K. Birnbaum, G.A. Wert
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 806 (1972)
- (32) D.A. Cornell, E.F.W. Seymour
J. Less-Common Met. 39, 43 (1975)
- (33) D. Mitacek, Jr., J.G. Aston
J. Amer. Chem. Soc. 85, 137 (1963)
- (34) W. Eichenauer, L. Schäfer
Z. Naturforsch. 11a, 955 (1956)

- (35) H. Brodowski
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 741 (1972)
- (36) D.E. Eastman, J.K. Cashion, A.C. Switendick
Phys. Rev. Let. 27, 35 (1971)
- (37) J.P. Burger, D.S. Mac Lachlan, R. Mailfert, B. Souffaché
Solid State Comm. 17, 277 (1975)
- (38) T.B. Flanagan, J.F. Lynch, J.D. Clewley, B. von Turkovich
J. Less-Common Met. 49, 13 (1976)
- (39) T.B. Flanagan, J.F. Lynch
J. Less-Common Met. 49, 25 (1976)
- (40) M.J.B. Evans, D.H. Everett
J. Less-Common Met. 49, 123 (1976)
- (41) J.F. Lynch, T.B. Flanagan
J. physic. Chem. 77, 2628 (1973)
- (42) J.F. Lynch, T.B. Flanagan
J. C. S. Faraday Trans. I 74, 814 (1974)
- (43) H. Frieske, E. Wicke
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 48 (1973)
- (44) G. Wedler, P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a, 1537, 1544 (1968)
- (45) G.C. Bond
Catalysis by Metals,
Academic Press, London-New York 1962
- (46) W. Fischer, H. Geiger, P. Rudolf, P. Wißmann
Appl. Phys. 13, 245 (1977)
- (47) E. Fromm
Surface Sci. 52, 401 (1975)
- (48) R.V. Bucur
Surface Sci. 62, 519 (1977)

1. Einleitung

In vielen Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen finden Übergangsmetalle der achten Nebengruppe des Periodensystems als Katalysatormaterialien Verwendung. Bei allen diesen Reaktionen ist die Chemisorption des Wasserstoffs als ein Elementarschritt der Oberflächenreaktion anzusehen. Seine Aufklärung ist die Vorbedingung für eine zuverlässige Vorhersage über den Ablauf einer solchen Reaktion.

An einem dieser Übergangsmetalle, dem Nickel, sind am hiesigen Institut besonders vielfältige Untersuchungen vorgenommen worden, von denen u.a. die kalorimetrische Messung der Adsorptionswärme von Wasserstoff auf Nickel, die thermische Desorption des adsorbierten Wasserstoffs, die Messungen der Widerstandsänderung, des Elektronenaustrittspotentials und der Thermokraft bei der Wasserstoffadsorption, und schließlich der Isotopenaustausch erwähnt seien. Die Untersuchungsmethoden und die aus den Meßergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen sind im Literaturhinweis (1) beschrieben. Auf Grund der zum Nickel benachbarten Stellung des Palladiums im Periodensystem ist es naheliegend, diese Untersuchungen auf das Pd/H_2 -System auszudehnen, und die beiden Systeme miteinander zu vergleichen.

Ein zusätzlicher Anreiz, das Pd/H_2 -System zu untersuchen, besteht darin, daß das Palladium, anders als Nickel, die Fähigkeit besitzt, bei Raumtemperatur, schon unter der Einwirkung geringer Wasserstoffgasdrücke auf das Metall, Wasserstoff im Volumeninnern zu absorbieren. Während die Adsorption des Wasserstoffs auf der Palladiumoberfläche und vor allem die Absorption des Wasserstoffs im Palladiuminnern der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen waren, so daß diese Einzelvorgänge weitgehend aufgeklärt sind, besteht über die Beziehung zwischen den Oberflächenzuständen des adsorbierten Wasserstoffs und den Volumenzuständen des gelösten Wasserstoffs, d.h. über den Reaktionsmechanismus des Absorptionsvorganges, noch wenig Klarheit. Um mit beizutragen, das Wissen über diese Vorgänge

zu erweitern, werden nun die kalorimetrischen Untersuchungen am Pd/H₂-System vorgenommen.

Es ist nämlich bekannt, daß der Adsorptionsvorgang stärker exotherm verläuft als der Absorptionsvorgang. Daher ist zu hoffen, daß man, wegen der unterschiedlichen Reaktionswärmen, beide Vorgänge, wenn nicht anteilmäßig aufteilen, so doch wenigstens nebeneinander nachweisen kann. In diesem Zusammenhang ist es vor allem wichtig, eindeutig mit Hilfe der Messung festzustellen, ob der Absorptionsvorgang schon einsetzt, bevor auf der Palladiumoberfläche alle Zustände mit großer Bindungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorbat besetzt sind.

In Anbetracht dessen, daß die Adsorptions- und Absorptionsprozesse durch bestimmte Gegebenheiten der Palladiumprobe, wie z.B. durch die kristallographische Orientierung der Oberflächenatome, durch Verunreinigungen und Strukturdefekte, in unkontrollierbarer Weise beeinflußt werden, wäre es wünschenswert, Messungen an sauberen Einkristallen mit definierter Oberfläche vornehmen zu können. Wegen des Kalorimeteraufbaus ist man gezwungen, die Untersuchungen an aufgedampften polykristallinen Palladiumfilmen durchzuführen, welche in mancherlei Hinsicht mit den gebräuchlichen Katalysatormaterialien vergleichbar sein können.

Hinweise über die unterschiedlichen Eigenschaften der bei den Untersuchungen verwendeten Palladiumfilme versucht man, durch die Messung des elektrischen Widerstandes der Filme zu erhalten. Mit Hilfe der Widerstandsmessung kann außerdem möglicherweise eine Beziehung zwischen der eigenen Meßgröße und den Meßgrößen anderer Autoren hergestellt werden, weil sich der Filmwiderstand bei der Belegung eines Filmes mit Wasserstoff in charakteristischer Weise ändert.

Allerdings sind von einer Meßmethode allein keine ausreichenden Informationen über die zu untersuchenden Vorgänge zu erwarten. Deshalb wird man bestrebt sein, unter Berücksichtigung

von Ergebnissen, welche unter Verwendung anderer Meßmethoden gewonnen wurden, eine sinnvolle Deutung der in den vorliegenden Untersuchungen aufgefundenen Meßdaten vorzunehmen.

2. Versuchsanordnung

2.1 Ultrahochvakuumapparatur

Hochreine Metallfilme, deren Gasvorbelegung möglichst gering sein soll, müssen unter Ultrahochvakuum bei Restgasdrücken im 10^{-10} Torr Bereich hergestellt werden. Hierfür wird ein ausheizbarer, aus Duranglas gefertigter Pumpstand verwendet, der mit Hilfe von Quecksilberdiffusionspumpen evakuiert wird.

Glasapparaturen haben gegenüber Metallapparaturen den Vorteil, daß in ihnen statische Vakua aufrechterhalten werden können. Wegen der geringen Adsorptionsfähigkeit des Glases lassen sich in ihnen außerdem Gasbelegungen des Filmes genauer festlegen.

Der UHV-Pumpstand ist in Abb.1 im Blockdiagramm dargestellt. Der Aufbau eines solchen Pumpstandes ist bereits früher beschrieben worden (2). Er ist in drei Pumpkreise aufgeteilt.

Der Vorvakuumteil wird durch das manometrische Quecksilberventil V_8 und durch den Quecksilberglockenverschluß VG_2 begrenzt. Er besteht aus dem Vorvakuumkolben VV, dem der Quecksilberglockenverschluß VG_1 aufgesetzt ist, den Schliffhähnen H_1 , H_2 und der Quecksilberdiffusionspumpe P_1 .

Der Kalorimetermantel MK ist über das Ventil VG_2 mit der Pumpe P_1 verbunden.

Das Ventil V_8 verbindet den Vorvakuumteil über die das Ultrahochvakuum erzeugende Quecksilberdiffusionspumpe P_2 mit dem Zellenteil (V_1 bis K) und dem Gasdosierungsteil (V_3 bis VK_1), wobei der Zellenteil vom Gasdosierungsteil durch das Ventil V_3 abgeteilt wird.

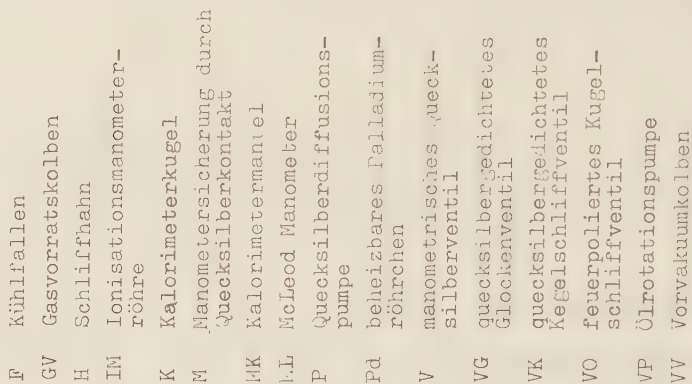


Abb. 1 Ultrahochvakuum-Apparatur
im Blockdiagramm

Die Ventile V_3 , V_7 und VK_1 schließen den Gasvorratsteil ein. Dieser besteht aus zwei Gasvorratskolben GV_2 (2257 ml) und GV_1 (2267 ml), den beiden Gaspipetten V_3 , V_2 , V_4 (42,3 ml) und V_4 , V_6 , V_5 (26,7 ml) und einem McLeod-Manometer ML_1 .

Wenn das Palladiumröhrchen Pd, das in den mit Wasserstoff gefüllten Kolben (H_2) eintaucht, beheizt wird, diffundiert der Wasserstoff durch das heiße Palladiumröhrchen hindurch und gelangt über die Ventile VK_3 und V_7 in den Vorratsteil.

Zum Belegen eines in der Kalorimeterkugel K aufgedampften Filmes mit Wasserstoff wird das Gas aus der Pipette, die durch V_4 , V_6 , V_5 begrenzt wird, über die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen F_1 und F_2 zugegeben.

Das polierte Kugelschliffventil VO_3 sperrt die Meßzelle K vom übrigen Zellenteil ab. Somit kann man vor der ersten Gaszugabe den Zellenteil bis zu diesem Ventil mit Gas spülen.

Der Druck im Meßteil wird mit dem Ionisationsmanometer IM, einem Ionisationsvakuummeter IM 41 der Firma Leybold, gemessen, welches durch das Kugelschliffventil VO_2 vom Zellenteil abgetrennt werden kann.

2.2 Das Kalorimeter

Zur Messung der Sorptionswärmen wird das von Wedler (3) entwickelte und von Strothenk (4) modifizierte sphärische Kalorimeter verwendet.

Abb. 2 zeigt den Aufbau der Kalorimeterzelle, wobei die Teilzeichnung I ein Längsschnitt durch die Zelle ist, und die Teilzeichnung II die Zelle gegenüber Teilzeichnung I um 90° gedreht darstellt.

Hauptbestandteil der Zelle ist die Kalorimeterkugel K mit ungefähr 50 mm Durchmesser, auf deren innere Wandung von der

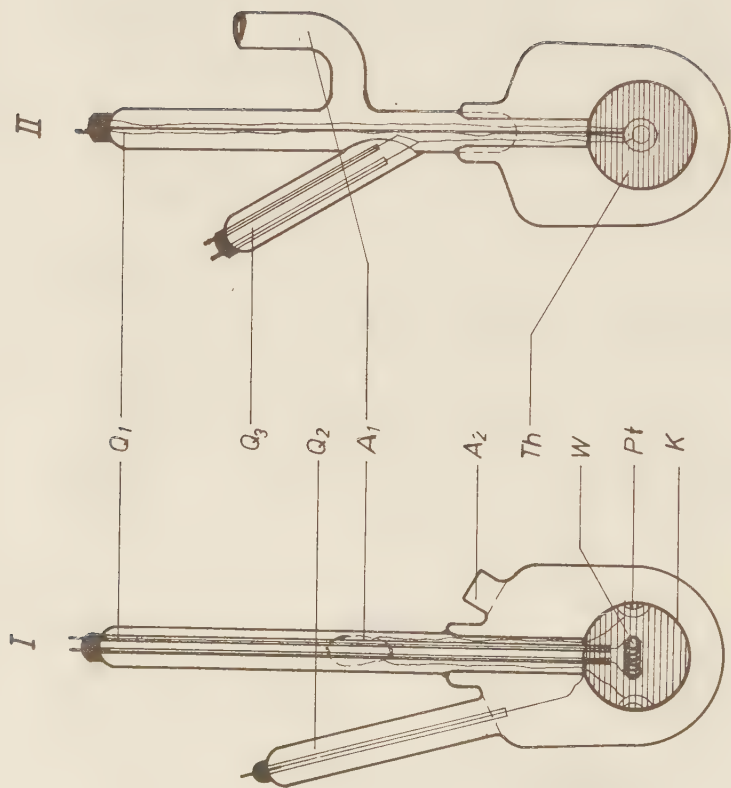


Abb. 2 Darstellung des Kalorimeters.

Metallwendel W, die aus 0,5 mm starkem Palladiumdraht der Firma Materials Research Corporation N.Y. besteht, der Film aufgedampft wird.

Senkrecht zur Längsachse der Wendel (Wendel W und die beglasten Wolframsteher des Quetschfußes Q_1 sind der Übersichtlichkeit wegen in der Abb.2 um 90° gedreht), einander gegenüber, sind auf der inneren Kugelwandung zwei ringförmige Platinkontaktfolien Pt aufgeschmolzen, die zur Messung des Filmwiderstandes und zur Stromzufuhr bei den Eichungen dienen. Platindrähte verbinden die Folien über den zweipoligen Quetschfuß Q_3 nach außen.

Auf die Kalorimeterkugel ist das Widerstandsthermometer Th aus bifilar beglastem 0,011 mm starkem Wolframdraht aufgeschmolzen und über Q_2 an die Meßgeräte angeschlossen.

Die Kalorimeterkugel K wird über den Ansatz A_1 evakuiert, während der Kalorimetermantel über das Rohr A_2 leer gepumpt werden kann. A_2 wird unmittelbar mit einem Kugelschliffventil VO_4 verbunden, so daß sich das Außenmantelvolumen dicht abschließen läßt.

2.3 Elektrische Registriereinrichtungen

2.3.1 Temperaturmessung

Abb.3 gibt eine schematische Darstellung der Temperaturmeßanordnung. Zur Kompensation der Zuleitungswiderstände wird eine Dreileiterbrückenschaltung vorgenommen. Eine Wheatstone-Brücke der Firma Wolff wird durch einen 6 Volt Bleiakкумуляtor mit Spannung versorgt. Durch einen Vorwiderstand wird erreicht, daß der durch das Widerstandsthermometer fließende Strom 2 mA nicht übersteigt. Als Nullinstrument dient ein Microvolt-Ammeter der Firma Keithley Modell 150 B, welches mit einer Nullpunktverschiebungseinheit versehen ist. Die ver-

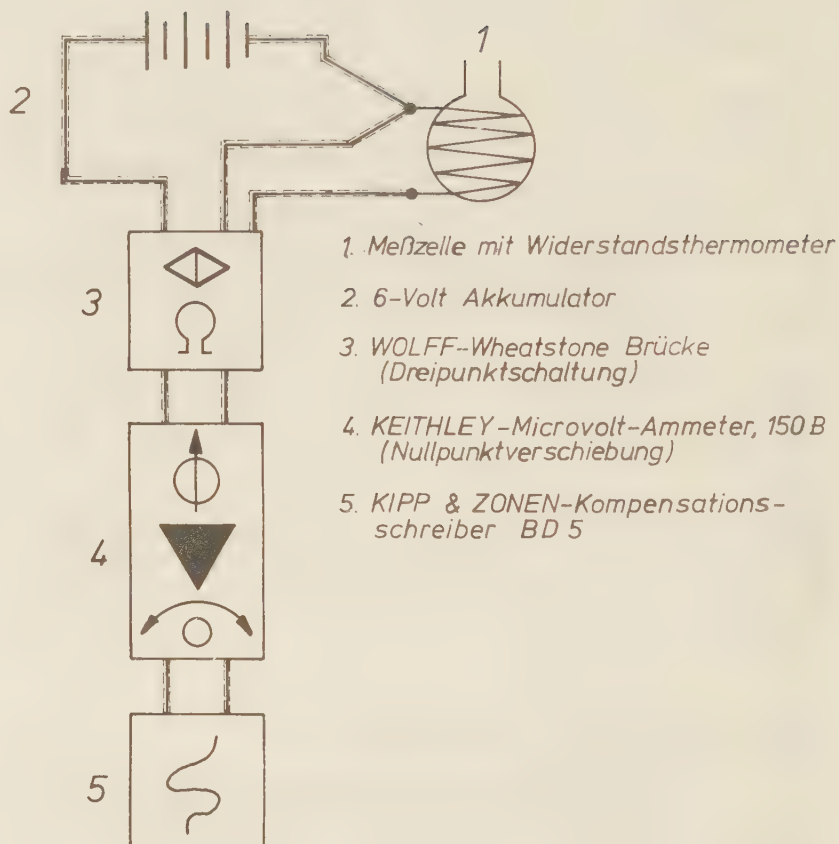


Abb.3

Schematische Darstellung der
Temperaturmeßanordnung

stärkte Brückenspannung wird mit einem Kompensationsschreiber der Firma Kipp & Zonen Modell BD 5 registriert.

2.3.2. Widerstandsmessung

In einer Brückenschaltung nach Wheatstone wird zwischen den Platinfolien der Widerstand der in der Kalorimeterkugel aufgedampften Metallfilme gemessen. Die Zuleitungswiderstände werden vorher ermittelt und von dem jeweils gemessenen Gesamtwiderstand abgezogen. Verwendung findet eine Präzisions-Drehschaltermeßbrücke der Firma Siemens & Halske, welche durch einen 2 Volt Bleiakкумуляtor mit Spannung versorgt wird. Hier wird mit Hilfe eines Vorwiderstandes der durch den Film fließende Strom im Bereich von 1 mA gehalten. Die Spannung am Brückenausgang wird mit einem Kompensationsschreiber BD 2 der Firma Kipp registriert.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Erzeugung des Ultrahochvakuaums

Der Pumpstand wird fortwährend mit Hilfe der Pumpen evakuiert und dabei mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 600 K ausgeheizt. Sobald dann die Kühlfalle F_1 eingekühlt ist, wird das Ionisationsmanometer IM in Betrieb genommen. Kollektor und Anode der IM-Röhre werden durch Elektronenbombardement bzw. durch direkten Stromdurchgang entgast. Die Palladiumwendel wird durch direkte elektrische Beheizung mehrmals kurzzeitig auf Aufdampftemperatur gebracht.

Nun wird das Ventil VO_1 geschlossen, und die Kühlfalle F_1 wird ausgeheizt. Nachdem F_1 wieder teilweise eingekühlt und VO_1 geöffnet ist, werden die Wendel und die Metallteile des Ionisationsmanometers erneut geglüht. Dieser Reinigungsvorgang wird mehrmals wiederholt, bis beim Glühen kein merklicher Druckstoß mehr auftritt und bei heißer Apparatur ein Druck von

$1 \cdot 10^{-7}$ Torr erreicht wird. Bei schwach glühender Palladiumwendel und teilweise eingekühlter Kühlfalle F_1 werden die Heizungen abgeschaltet. Während die Apparatur abkühlt, werden allmählich auch die Kühlfallen F_3 und F_2 eingekühlt. Nach etwa einer Stunde ist der Druck im Meßzellenteil unter $2 \cdot 10^{-10}$ Torr abgesunken.

3.2 Aufdampfen und Tempern der Filme

Anschließend wird das Ventil V_8 geschlossen und die Pumpe P_1 abgeschaltet. Über den Vorvakuumteil wird der Kalorimetermantel bis zu einem Druck von 15 Torr mit Wasserstoff gefüllt, damit die beim Aufdampfen des Filmes freiwerdende Wärmemenge schnell nach außen abgeführt werden kann. Nachdem die Zelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt ist, wird die Heizstromstärke der Wendel so einreguliert, daß der Palladiumfilm mit einer Geschwindigkeit von durchschnittlich $20 \text{ \AA}/\text{min}$ in der Zelle aufwächst, wobei die Temperatur der Kalorimeterkugel auf mindestens 130 K ansteigt. Die Dicke der aufgedampften Metallfilme liegt zwischen 48 und $172 \text{ \AA}$.

Beim Erwärmen der Zelle auf Zimmertemperatur treten Druckstöße bis zu etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Torr auf. Wird dann die Zelle zum Tempern des Filmes auf 373 K aufgeheizt, steigt der Druck manchmal kurzzeitig auf Werte um $1 \cdot 10^{-8}$ Torr an und sinkt noch während des einstündigen Temperns auf Werte unter $1 \cdot 10^{-9}$ Torr ab. Nach dem Tempern wird die Meßzelle auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht.

3.3 Einkühlen der Meßzelle

Für Versuche bei 273 K wird die Meßzelle mit einem Eisbad umgeben. Der Wasserstoff im Kalorimetermantel wird abgepumpt, so daß während der kalorimetrischen Untersuchungen der Druck im Mantel niedriger als $1 \cdot 10^{-8}$ Torr ist.

Will man die Messungen bei 77 K durchführen, umgibt man die Meßzelle mit einem Glasmantel. Den Raum zwischen dem Kalorimetermantel und dem umgebenden Glasgefäß füllt man mit ausgesiebten Messingfeilspänen einer Körnung von 0,6 bis 0,8 mm aus. Dann taucht man die Zelle ganz in flüssigen Stickstoff ein. Im Kalorimetermantel wird ein Wasserstoffdruck von etwa $30 \cdot 10^{-3}$ Torr eingestellt, der sich bei dieser Meßtemperatur als besonders günstig erweist.

Damit die Wasserstoffmenge im Kalorimetermantel während des gesamten Versuches konstant bleibt, und damit keine Wärme aus dem nicht eingekühlten Raum oberhalb der Zelle zugeführt werden kann, wird das Kugelschliffventil VO_4 , das sich im Ansatzrohr des Zellenmantels befindet, geschlossen.

Für Versuche bei 178 K wird das Kalorimeter mit einem Bad aus einer Mischung bestehend aus festem und flüssigem Aceton umgeben. Im Kalorimetermantel wird optimal ein Wasserstoffdruck von etwa $80 \cdot 10^{-3}$ Torr eingestellt. Das Kugelschliffventil VO_4 wird geschlossen.

3.4 Bestimmung der Sorptionswärme

3.4.1 Arbeitsweise des Kalorimeters

Zu Beginn einer Gaszugabe besteht thermisches Gleichgewicht zwischen der Kalorimeterkugel und ihrer Umgebung. Wird in der Kalorimeterkugel eine Wärmemenge Q^+ mit der Geschwindigkeit dQ^+/dt freigesetzt, so erhöht sich die Temperatur der Kalorimeterkugel.

Bei örtlich gleichmäßiger Temperaturänderung $d\Delta T$ und konstanter Wärmekapazität C der Kalorimeterkugel gilt für die Erwärmungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{d\Delta T}{dt}$$

Gleichzeitig wird ein Teil der Wärme über den Kalorimetermantel dem Thermostaten zugeführt.

Die Geschwindigkeit dieser Wärmeabgabe dQ^-/dt ist der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Kalorimeterkugel und deren Umgebung proportional:

$$\frac{dQ^-}{dt} = r \cdot \Delta T$$

wobei r (in $J \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$) die Geschwindigkeitskonstante für den Wärmeausgleich ist.

Somit erhält man für die Kalorimeterkugel folgende Wärmebilanz:

$$\frac{dQ^+}{dt} = r \cdot \Delta T + C \cdot \frac{d\Delta T}{dt} \quad (\text{Tian-Gleichung})$$

3.4.2 Rechnerische Anwendung der Kalorimetergleichung (Tian-Gleichung)

Die freigewordene Wärmemenge Q^+ kann aus dem in Abhängigkeit von der Zeit gemessenen Temperaturverlauf ermittelt werden, falls außer den Konstanten r und C auch der zeitliche Verlauf der Wärmezufuhr bekannt ist.

In vielen Untersuchungen wurde angenommen, daß, weil der Adsorptionsvorgang sehr schnell verläuft, die Geschwindigkeit der Adsorptionswärmeabgabe vollkommen durch die Geschwindigkeit bestimmt ist, mit welcher die Wasserstoffmoleküle von der Gaspipette zur Kalorimeterkugel diffundieren (2, 3, 5).

Im folgenden wird das sich auf diese Annahme stützende Verfahren der Sorptionswärmenbestimmung beschrieben.

Befinden sich in der Pipette vor der Gaszugabe n_{∞} Gasmoleküle

und verbleiben, nach erfolgter Gaszugabe, zur Zeit t noch $(n_{\infty} - n)$ Moleküle in der Pipette, beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dn}{dt} = k_D \cdot (n_{\infty} - n) = k_D \cdot n_{\infty} \cdot e^{-k_D t}$$

wenn alle zugegebenen Moleküle sofort adsorbiert werden.

Für die Wärmefreisetzung bei der Adsorption erhält man dann folgende Beziehung:

$$\frac{dQ^+}{dt} = q_{\text{diff.}} \cdot \frac{1}{N_L} \cdot \frac{dn}{dt} = q_{\text{diff.}} \cdot n_{\infty} \cdot \frac{1}{N_L} \cdot k_D \cdot e^{-k_D t}$$

mit der molaren, differentiellen Adsorptionswärme $q_{\text{diff.}}$ und der Loschmidtschen Konstante N_L .

Unter der Annahme, daß sich der gemessene Filmwiderstand entsprechend der Zahl der adsorbierten Moleküle ändert, erhält man bei der logarithmischen Auftragung der dem Widerstandsdiagramm entnommenen Widerstandsänderungen $(\Delta R_{\infty} - \Delta R)$ gegen die Zeit t eine Gerade mit dem Steigungswert $k_D \cdot \lg e$, was aus folgender Beziehung ersichtlich ist:

$$\frac{d \Delta R}{dt} = k_D \cdot (\Delta R_{\infty} - \Delta R) = k_D \cdot \Delta R_{\infty} \cdot e^{-k_D t}$$

Die so ermittelte Geschwindigkeitskonstante k_D sollte einen konstanten Wert für alle Gasbelegungsschritte haben und von der Meßtemperatur unabhängig sein.

Aus der Kalorimetergleichung ist zu erkennen, daß wenn nach einer Temperaturerhöhung ΔT_{∞} zur Zeit $t = 0$ die Wärmezufuhr gestoppt wird, $dQ^+/dt = 0$, die Temperatur der Kalorimeterkugel gemäß dem Newton'schen Abkühlungsgesetz:

$$\Delta T = \Delta T_{\infty} \cdot e^{-r \cdot t/C}$$

auf die Meßtemperatur sinken muß.

Die Geschwindigkeitskonstante r/C für die reine Abkühlung des Kalorimeters wird ermittelt, indem durch den aufgedampften Film ein elektrischer Strom geschickt wird, welcher das Kalorimeter erwärmt. Bei der graphischen Auswertung der nach dem Abschalten des Stromes erhaltenen Abkühlungskurve, entsprechend:

$$\lg \Delta T = - \frac{r}{C} \cdot \lg e \cdot t + \lg \Delta T_{\infty}$$

wird eine Gerade erhalten, aus deren Steigung die Abkühlungskonstante r/C unmittelbar abzulesen ist.

Der Wärmeausgleich beim Adsorptionsvorgang läßt sich durch folgende Beziehung beschreiben:

$$q_{\text{diff.}} \cdot n_{\infty} \cdot \frac{1}{N_L} \cdot k_D \cdot e^{-k_D t} = r \cdot \Delta T + C \cdot \frac{d \Delta T}{dt}$$

Durch Lösung dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung erhält man für den zu messenden Temperaturverlauf:

$$\Delta T = k_D \cdot \frac{1}{(k_D - r/C) \cdot N_L \cdot C} \cdot q_{\text{diff.}} \cdot n_{\infty} \cdot \left[e^{-r \cdot t/C} - e^{-k_D t} \right]$$

Die Temperaturänderung ΔT zu einer bestimmten Zeit t wird dem gemessenen Temperaturdiagramm entnommen. Wurde zuvor durch Zufuhr einer bekannten Wärmemenge die Wärmekapazität C der Kalorimeterkugel bestimmt, läßt sich der Wert für die differentielle Adsorptionswärme leicht ausrechnen.

Das Kalorimeter muß entsprechend dem Wert der Geschwindigkeitskonstante k_D in wenigen Sekunden seine Maximaltemperatur erreichen und dann gemäß der ermittelten Geschwindigkeitskonstante r/C abkühlen.

3.4.3 Messung und Eichung bei den vorliegenden Untersuchungen

Der Palladiumfilm wird in mehreren Schritten mit Wasserstoff belegt. Die für die Temperaturänderung und die Widerstandsänderung erhaltenen Diagramme werden zuerst wie in 3.4.2 beschrieben ausgewertet.

Hierbei werden aus den Widerstandsdiagrammen bei einer Meßtemperatur von 273 K für die ersten Wasserstoffzugaben viel kleinere Werte der Konstante k_D gefunden als sie früher mit der gleichen Apparatur bei der Wasserstoffadsorption an anderen Metallen, z.B. am Nickel ($k_D \approx 0,6 \text{ s}^{-1}$), beobachtet wurden. Die am Palladium gefundenen k_D -Werte sind bei jedem Film verschieden und liegen zwischen 0,2 und 0,4 s^{-1} . Mit steigender Wasserstoffbelegung werden diese Werte größer, so daß bisweilen ein k_D -Wert von 0,6 s^{-1} erhalten wird.

Das Temperaturdiagramm zeigt bei den ersten Gaszugaben ein verbreitertes Temperaturmaximum. Die anschließend zu beobachtende Abkühlung erfolgt langsamer als bei reiner Abkühlung, wie sie z.B. bei der Eichung vorliegt.

Daraus ist zu erkennen, daß im Kalorimeter noch lange Zeit, nachdem die Wasserstoffmoleküle von der Pipette zum Film diffundiert sind, Wärme entwickelt wird. Bei der Auftragung von $\lg \Delta T$ gegen die Zeit t wird eine Gerade erhalten, deren Steigungswert $r/C \cdot \lg e$ kleiner als bei reiner Abkühlung ist. Diese Beobachtung führt zu der Erkenntnis, daß die unter 3.4.2 gemachten Annahmen nicht zutreffen können.

Weil kein Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzung angegeben werden kann, ist man gezwungen, die Sorptionswärme aus dem Temperaturdiagramm planimetrisch zu bestimmen.

Aus der Kalorimetervergleichung wird durch Integration für die

zugeführte Wärmemenge folgender Ausdruck erhalten :

$$Q^+ = r \cdot \int_0^t \Delta T \cdot dt + C \cdot \int_{\Delta T_{t=0}}^{\Delta T_t} d(\Delta T)$$

Der Schreiberausschlag ΔA ist der Temperaturdifferenz ΔT proportional. Mit der Proportionalitätskonstante $g = R \cdot S \cdot \alpha$ ergibt sich durch Umformung:

$$Q^+ = \frac{r}{g} \cdot \int_0^t \Delta A \cdot dt + \frac{C}{g} \cdot \int_{\Delta A_{t=0}}^{\Delta A_t} d(\Delta A)$$

R = Widerstand des Thermometers

α = Widerstandstemperaturkoeffizient
des Wolframthermometers

S = Schreiberausschlag bei Änderung des
Thermometerwiderstandes um 1 Ohm

Aus dieser Beziehung wird deutlich, daß, wenn nach der Wärmeentwicklung wieder die Ausgangstemperatur erreicht wird, die Fläche unter dem Temperaturdiagramm genau der freigesetzten Wärmemenge entspricht, weil dann das zweite Integral den Wert $[(\Delta A)_t - (\Delta A)_0] = 0$ annimmt.

Nachdem zu Beginn der Messung sichergestellt worden ist, daß das Kalorimeter als lineares System arbeitet (Proportionalität zwischen der Fläche unter dem Temperaturdiagramm und der freigesetzten Wärmemenge), wird bei jeder Messung zu Beginn und nach Abschluß der Gaszugaben, unter Berücksichtigung der verwendeten Meßempfindlichkeit, einer bestimmten Fläche der dazugehörige Wärmewert zugeordnet. Dazu wird ein konstanter Strom kurzzeitig durch den aufgedampften Palladiumfilm geschickt. Die elektrisch zugeführte Wärmemenge kann aus dem Filmwiderstand, der Stromstärke und der Dauer der Stromzufuhr

bestimmt werden. Das dazugehörige Temperaturdiagramm wird planimetriert.

Die beim Sorptionsvorgang freiwerdende Wärmemenge wird durch den Vergleich der Fläche unter dem Temperaturdiagramm mit jener Eichfläche erhalten.

3.4.4 Empfindlichkeit des Kalorimeters

Es werden mehrere Kalorimeterkugeln verwendet, welche bei Raumtemperatur einen Thermometerwiderstand R von 2350 bis 2600 Ohm und eine Wärmekapazität C von 2,5 bis $3,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ haben.

Die Empfindlichkeit der Temperaturregistrierung läßt sich wegen unvermeidlicher Temperaturschwankungen der Kältebäder nicht beliebig steigern. Bei den Tieftemperaturmessungen wird außerdem die Empfindlichkeit der Kalorimeterkugel sehr stark durch die Wasserstoffgasmenge im Kalorimetermantel beeinflußt. Man kann daher für keine Meßtemperatur eine charakteristische Meßempfindlichkeit angeben.

Unter günstigen Meßbedingungen erhält man bei der Freisetzung einer Wärmemenge von ungefähr $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ kJ}$ eine Fläche von 100 cm^2 unter dem Temperaturdiagramm. Bei der Zugabe von 10^{16} Wasserstoffmolekülen und einer zu messenden Adsorptionswärme von $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ würde man beispielsweise noch eine Fläche von 25 cm^2 unter dem Temperaturdiagramm erhalten. Diese Wasserstoffmenge entspricht dem fünfzehnten Teil einer Monoadsorptionsschicht.

3.5 Bestimmung der Filmdicke

Die Palladiumfilme werden mit rauchender Salpetersäure aus der Kalorimeterkugel herausgelöst. Nach entsprechender Vorbe-

handlung der Lösung wird die Palladiummenge über die Bildung eines Tetraazidopalladium(II)-Komplexes kolorimetrisch bestimmt (6).

Man erhält eine mittlere Filmdicke d , indem man die so bestimmte Filmmasse M durch die geometrische Oberfläche F des Filmes und die Dichte $\rho_{Pd} = 12,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ des kompakten Palladiums dividiert.

3.6 Struktur der Filme

In einer besonderen Aufdampfzelle werden auf kreisförmigen Glasplättchen vier annähernd $300 \text{ \AA}$ dicke Palladiumfilme hergestellt. Die Filmherstellungsbedingungen entsprechen den für die Kalorimeterzelle beschriebenen nahezu. Anschließend werden die Filme in einem Texturanalysator röntgenographisch vermessen.

Diese Untersuchung ergibt, daß alle vier Filme bis zu über 90 % eine (111)-Fasertextur mit großer Streubreite aufweisen. Auf Grund dieser Tatsache aber lassen sich keine Angaben über die Oberflächenstruktur der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Filme machen.

4. Meßergebnisse

4.1 Meßtemperatur 273 K

Die Messungen werden an fünf verschiedenen Filmen vorgenommen. Als für die Filme charakteristische Kenngrößen werden der elektrische Widerstand R_0 des unbelegten Filmes, die Filmdicke d und der ermittelte spezifische elektrische Filmwiderstand ρ tabellarisch vorangestellt.

Film Nr.	$R_o (\Omega)$	$d (\text{\AA})$	$\rho (\mu \Omega \text{ cm})$
2	60,123	69	52
3	60,624	77	59
4	54,605	91	62
1	46,127	117	68
5	26,602	172	57

4.1.1 Widerstandsmessung

4.1.1.1 Spezifischer Widerstand der unbelegten Palladiumfilme

Die Berechnung des spezifischen Widerstandes erfolgt nach einer von Wenzel (7) aufgestellten Beziehung:

$$\rho = - R_o \cdot d \cdot \frac{\pi}{\ln (\operatorname{tg} \gamma / 2)} = R_o \cdot d \cdot F$$

Dabei bedeutet $R_o (\Omega)$ den elektrischen Widerstand des Palladiumfilmes, $d (\text{cm})$ die Filmdicke, F den Geometriefaktor der Zelle und $2 \cdot \gamma$ den Winkel, unter dem die Ringfolienränder vom Mittelpunkt der Meßzelle aus zu sehen wären.

Für die verwendeten Kalorimeterkugeln wird ein Geometriefaktor $F = 1,25$ errechnet.

Die Größen, welche zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes benötigt werden, können alle mit einem nicht exakt abschätzbaren Fehler behaftet sein. Der gemessene Filmwiderstand R_o kann wegen eines Übergangswiderstandes zwischen dem Film und den Platinfolien zu groß ausfallen, die Filmdicke d kann hauptsächlich wegen des verhältnismäßig großen Analysenfehlers ungenau sein und der Geometriefaktor F hängt sehr stark von der richtigen geometrischen Lage der Platinfolien ab.

In der vorliegenden Arbeit findet man für den spezifischen

Widerstand der unbelegten Filme Werte zwischen 52 und 68 $\mu\Omega$ cm. Ritter (8) findet für Filme, welche unter fast denselben Bedingungen hergestellt wurden, einen durchschnittlichen spezifischen Widerstand von $\rho = 62 \mu\Omega$ cm.

Sowohl die von Ritter als auch die in der vorliegenden Arbeit gefundenen spezifischen Widerstandswerte sind wesentlich größer als der Literaturwert für reines, kompaktes Palladium, welcher 9,8 $\mu\Omega$ cm beträgt (9).

Außer durch die oben angeführten, vielleicht fehlerhaften Größen, könnte dieser so große spezifische Widerstand unter Umständen auf Weglängeneffekte zurückzuführen sein.

Zur Berechnung des elektrischen Widerstandes metallischer Filme wird oft die Weglängentheorie herangezogen, für deren Anwendbarkeit gewisse Voraussetzungen erfüllt sein müssen (10).

Die Fehlordnung der Filme soll von der Schichtdicke unabhängig sein. Die Elektronen im Metallinnern sollen mit dem Modell des freien Elektronengases beschreibbar sein, eine freie Weglänge l_0 besitzen und isotrop gestreut werden.

Bei dünnen Filmen hat die Streuung der Elektronen an den Grenzflächen einen erheblichen Einfluß auf das Widerstandsverhalten. Deshalb wird zusätzlich angenommen, daß die Begrenzungsflächen der Filme planparallel sind, und daß mindestens ein Teil der Elektronen an den Grenzflächen diffus gestreut wird.

Unter Berücksichtigung der aufgezählten Einzelheiten erhält man für den spezifischen Widerstand näherungsweise folgende Beziehung (11):

$$\rho = \rho_0 \left[1 + 0,4 \cdot l_0 \cdot (1 - p)/d \right]$$

ρ_0 = spezifischer Widerstand des kompakten Materials
mit gleicher Störstellendichte wie der Film

l_0 = zu ρ_0 entsprechende mittlere freie Weglänge
der Elektronen

d = Schichtdicke

p = Anteil der spiegelnd reflektiert werdenden Elektronen,
welcher in den Arbeiten der meisten Autoren den Wert
Null annimmt.

Wenn die Gleichung zutrifft, muß man bei der Auftragung von
 $\rho \cdot d$ gegen d eine Gerade erhalten, aus deren Steigung bzw.
Achsenabschnitt sich die Parameter ρ_0 bzw. $(1-p) \cdot l_0$ be-
stimmen lassen.

Da jedoch, wie aus den angegebenen Meßdaten der Filme ersehen
werden kann, der ermittelte spezifische Widerstand sich nicht
in charakteristischer Weise in Abhängigkeit von der Filmdicke
verhält, ist zu erwarten, daß die Gültigkeit der Gleichung
nicht bestätigt werden kann.

Aus Abb.4 ist zu ersehen, daß für die Filme Nr. 2, 3, 4 und 1
eine Geradenbeziehung erfüllt ist. Der daraus ermittelte Wert
für ρ_0 beträgt jedoch $84 \mu\Omega \text{ cm}$, und ist damit sogar noch
größer als die für die einzelnen Filme ermittelten spezifischen
Widerstandswerte. Für den Parameter $(1-p) \cdot l_0$ wird $-70 \text{ \AA}$
erhalten, ein Wert, der physikalisch unmöglich ist.

Betrachtet man allerdings nur die Meßpunkte für die zwei dick-
sten Filme Nr. 1 und 5, so drängt sich die Vermutung auf, daß
die Weglängentheorie für dickere Filme vernünftige Werte für
 ρ_0 bzw. $(1-p) \cdot l_0$ liefern würde. So erhielte man beispiels-
weise aus den beiden letzten Meßpunkten für ρ_0 einen Wert
von $33 \mu\Omega \text{ cm}$ und für $(1-p) \cdot l_0$ einen Wert von $307 \text{ \AA}$.

Wahrscheinlich ist infolge des hohen Fehlordnungsgrades der
Filme ein anderer Streumechanismus der Elektronen wirksam als
der, welcher zur Herleitung obiger Beziehung vorausgesetzt
wurde. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß das Modell des

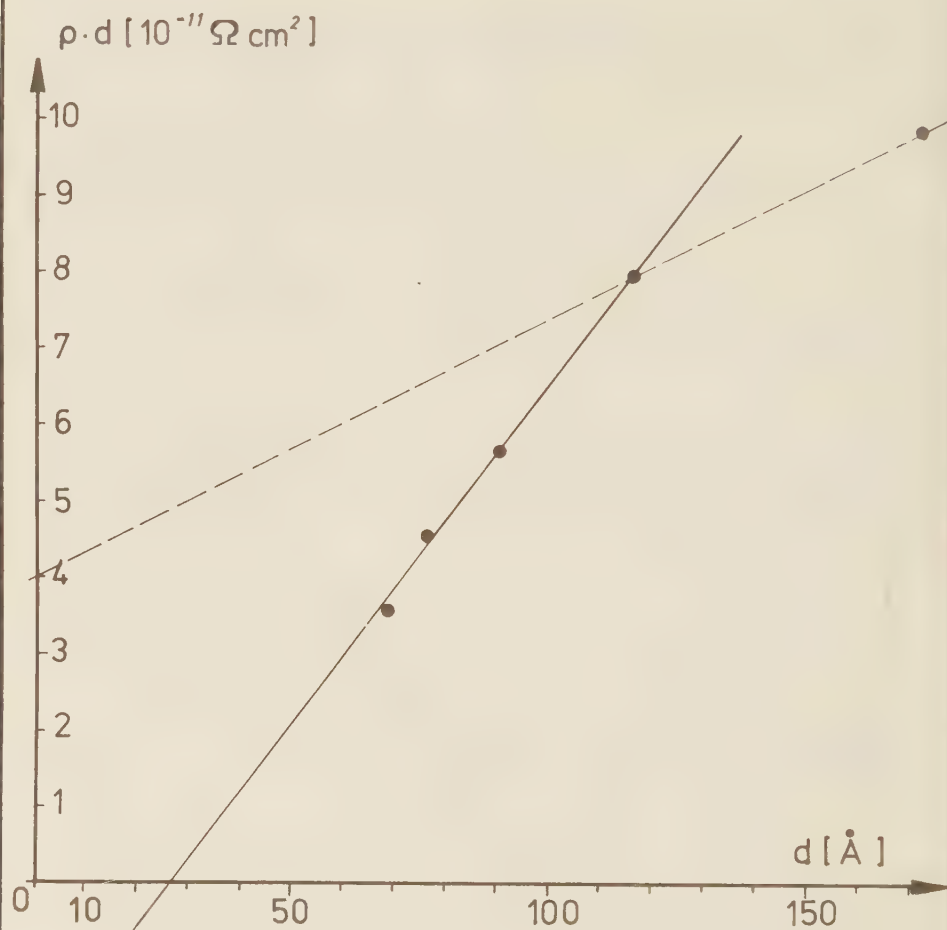


Abb. 4

Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ dünner Palladiumfilme. Meßtemperatur 273 K.

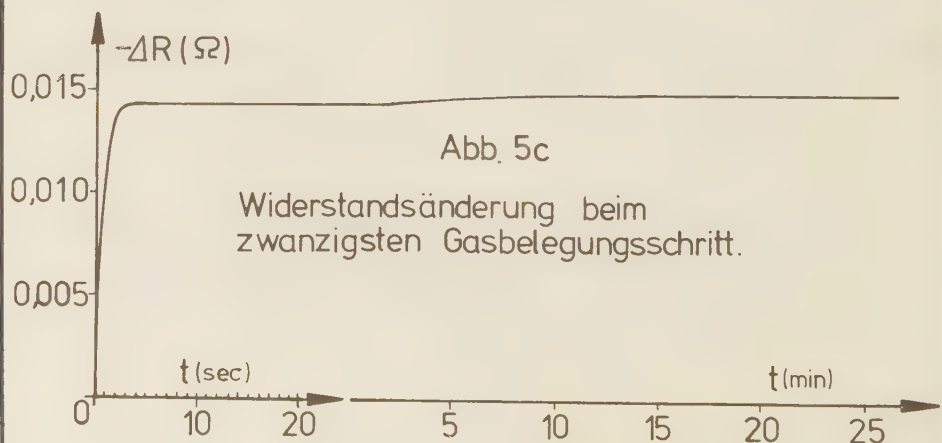
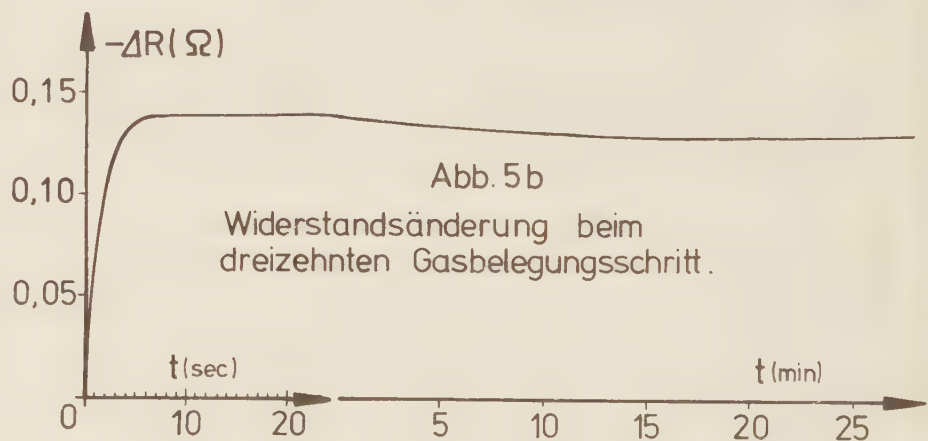
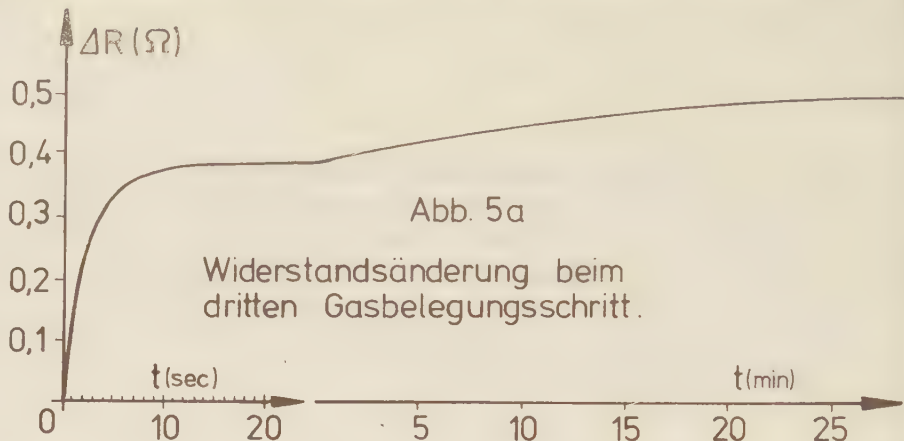
freien Elektronengases nur teilweise gültig ist. Es ist nämlich denkbar, daß unter den hier angewandten Filmherstellungsbedingungen die Palladiumfilme teilweise agglomeriert sind (12). Die Agglomeration ist naturgemäß bei den dünnsten Filmen am stärksten. Sie bewirkt u.a. eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes und eine Anreicherung niedriger indizierter Kristallflächen auf der Oberfläche.

4.1.1.2 Widerstandsänderung der Filme bei der Wasserstoffbelegung

Die Filme werden schrittweise mit jeweils ungefähr $90 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffmolekülen belegt. Wie sich bei einem Belegungsschritt der elektrische Widerstand der Palladiumfilme ändert, wird für Film Nr. 3 in Abb.5 gezeigt.

Bei den ersten Gaszugaben, d.h. vor dem Widerstandsmaximum in Abb.6, wird der Widerstand innerhalb der ersten 3 Sekunden schnell größer, wobei die Widerstandszunahme nach einer Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_D = 0,3 \text{ s}^{-1}$ erfolgt. Diese Reaktion erster Ordnung geht in eine langsamere Reaktion gleicher Ordnung über, deren Geschwindigkeitskonstante $k_D = 0,045 \text{ s}^{-1}$ beträgt, so daß die Widerstandsänderung erst nach etwa 20 Minuten abgeschlossen ist. Das beschriebene Widerstandsverhalten wird durch Beispiel a der Abb.5 verdeutlicht.

Nach der Hälfte der Gaszugaben, d.h. nach dem Widerstandsmaximum in Abb.6, nimmt der Widerstand innerhalb der ersten Sekunden sehr schnell ab. Die Geschwindigkeitsabnahme erfolgt wieder nach einer Reaktion erster Ordnung, und sie verläuft mit zunehmender Zahl der Belegungsschritte etwas schneller. Der minimale Widerstandswert wird in diesem Falle schon nach etwa 20 Sekunden erreicht. Ab Gaszugabe Nr. 13 beobachtet man an diesem Film anschließend wieder eine ganz leichte Widerstandszunahme, und ein konstanter Widerstandswert wird spätestens eine halbe



Stunde nach erfolgter Gaszugabe erhalten (Beispiel b).

Obwohl ab der Gaszugabe Nr. 17 das Kalorimeter wiederholt nach einer Erwärmung nicht wieder auf die Ausgangstemperatur abkühlt, erkennt man aus dem Verlauf der Widerstandsänderung bezüglich des zuletzt beschriebenen Widerstandsverhaltens keine wesentlichen Unterschiede. Lediglich die anfängliche Widerstandsabnahme ist noch schneller geworden, und eine unmittelbar darauf stattfindende Widerstandszunahme ist nicht beobachtbar (Beispiel c).

In Abb.6 ist die bei der Wasserstoffbelegung des Filmes Nr. 3 auftretende Widerstandsänderung ΔR als Funktion der Wasserstoffbelegung dargestellt, wobei die zugegebene Anzahl von H_2 -Molekülen auf die makroskopische Filmoberfläche bezogen wird, welche aus den Dimensionen der Kalorimeterkugel berechnet wird.

Man erkennt, daß bis zu einer Belegung $n = 3 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 die Widerstandsänderung annähernd proportional der Wasserstoffbelegung ist. Bei weiterer Zunahme der Belegung wird die Widerstandszunahme zusehens kleiner, bis bei einer Belegung $n_{Rmax} = 7,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 ein maximaler Wert ΔR_{max} für die Widerstandsänderung erreicht ist. Danach nimmt bei weiterer Wasserstoffbelegung der Filmwiderstand wieder ab.

Während Ritter (8) bei Belegungen, welche doppelt so groß sind wie die Belegung am Widerstandsmaximum, ein Widerstandsminimum beobachtet, wird in der vorliegenden Arbeit in diesem Belegungsbereich der Filmwiderstand noch langsam beständig kleiner. Die Messungen werden jeweils bis zu einem Wasserstoffgleichgewichtsdruck von $7 \cdot 10^{-5}$ Torr ausgeführt, wobei in keinem Fall ein deutliches Widerstandsminimum erhalten wird.

Im folgenden wird für alle Filme die auf den Widerstand des unbelegten Filmes bezogene maximale Widerstandsänderung $\Delta R_{max}/R_0$ in % angegeben. In der zusammenfassenden Übersicht sind auch die dazugehörigen Belegungen n_{Rmax} bzw. n_{Rmax}^+ enthalten; n_{Rmax}

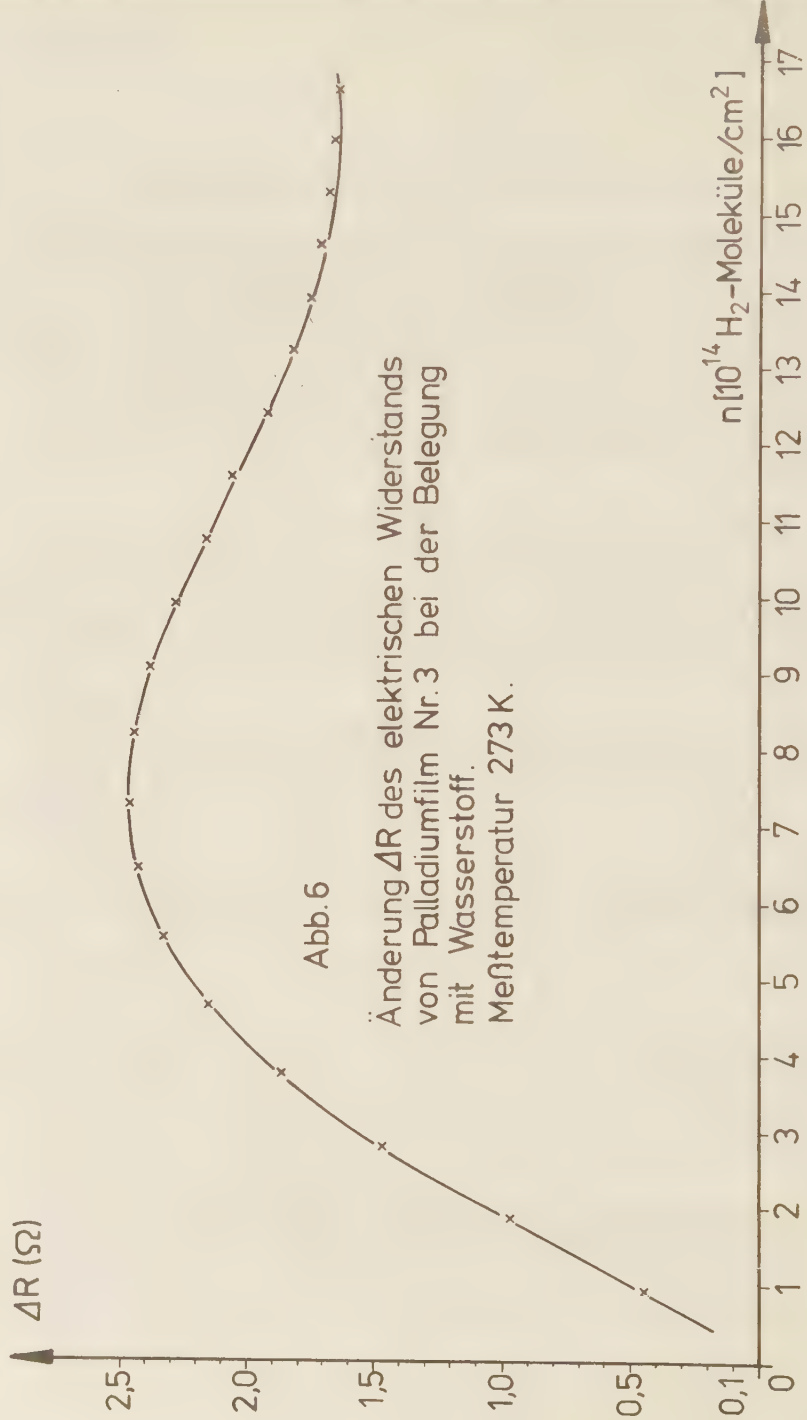


Abb. 6

Änderung ΔR des elektrischen Widerstands von Palladiumfilm Nr. 3 bei der Belegung mit Wasserstoff.
Meßtemperatur 273 K.

in 10^{14} Moleküle H_2/cm^2 und n_{Rmax}^+ in $(H\text{-Atome}/Pd\text{-Atome}) \cdot 100$.

Film Nr.	$\Delta R_{max}/R_0$	n_{Rmax}	n_{Rmax}^+
2	3,7	6,4	2,8
3	4,0	7,5	2,9
4	2,6	6,0	2,0
1	1,7	7,1	1,8
5	1,2	10,0	1,7

Die Filme erreichen ihren maximalen Widerstand, mit Ausnahme des dicksten Filmes, näherungsweise bei derselben mittleren Belegung $n = 6,75 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 , wobei keine Abhängigkeit der Belegung n_{Rmax} von der Filmdicke beobachtet werden kann. Dieser Befund widerspricht der Vorstellung, daß, wie an Nickelfilmen gezeigt worden ist (13), die Oberflächenrauigkeit und damit die Anzahl der Adsorptionsplätze auf der Oberfläche aufgedampfter Metallfilme, mit zunehmender Filmdicke zunimmt.

Es wird erwähnt, daß Ritter (8) um durchschnittlich 45 % mehr Wasserstoff benötigte, um seine Palladiumfilme bis zum Widerstandsmaximum mit Wasserstoff zu belegen. Bei ihm wurde die Belegung am Widerstandsmaximum erwartungsgemäß mit steigender Schichtdicke etwas größer.

Betrachtet man das H/Pd -Verhältnis am Widerstandsmaximum, so fällt auf, daß dieses Verhältnis beim Übergang vom 77 Å dicken Film Nr. 3 zum 91 Å dicken Film Nr. 4 einen deutlichen Sprung aufweist.

Während der Kurvenverlauf von ΔR in Abhängigkeit von n für die verschiedenen Filme sehr unterschiedlich ist, bewirkt man durch eine Normierung der Belegung und der Widerstandsänderung auf die Werte am Widerstandsmaximum, daß die Meßpunkte aller

Filme auf einer Kurve liegen. Diese Meßkurve, die in Abb.7 dargestellt ist, gleicht bis zur normierten Belegung $n/n_{Rmax} = 1,2$ einer Parabel.

Einen solchen parabolischen Zusammenhang zwischen Widerstand und Fremdteilchenkonzentration kennt man von verschiedenen Legierungen her. Nach Nordheim (14) lautet die Gleichung für die Parabel:

$$\rho_i = k \cdot (1-x) \cdot x$$

ρ_i ist der nach der Matthiessen'schen Regel temperaturunabhängige Anteil des spezifischen Widerstandes, der durch Legieren bewirkt wird, k ist eine den Streuquerschnitt des Wirtsgitters und des Legierungspartners enthaltende Konstante und x ist der Atombruchteil des Legierungspartners.

Bedingung für die Gültigkeit der Nordheim-Regel sind die statistische Verteilung der Partner auf die Gitterplätze und die gleichen Streuquerschnitte der Partner. Deshalb ist es nicht überraschend, daß die Gleichung nicht im ganzen Belegungsreich gültig ist.

Wegen der Erfüllung der Regel in einem großen Belegungsbereich läßt sich sagen, daß die adsorbierten Wasserstoffatome den Widerstand eines Filmes in ähnlicher Weise beeinflussen, wie zulegierte Fremdatome.

Zur Erklärung der Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Adsorption ergänzte Wißmann (15) die in 4.1.1.1 angeführte Beziehung, welche die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes reiner Metallfilme wiedergibt, indem er die Streuung der Elektronen an den als punktförmige Streuzentren wirkenden adsorbierten Teilchen durch einen Zusatzwiderstand berücksichtigte. Diesen Widerstand addierte er gemäß der Matthiessen'schen Regel zum Widerstand des reinen Filmes.

Der durch die Adsorption verursachte Zusatzwiderstand beträgt

$\Delta R / \Delta R_{\max}$

1,0

0,5

0

x Film Nr. 1
▽ Film Nr. 2
□ Film Nr. 3
○ Film Nr. 4
+ Film Nr. 5

Abb. 7

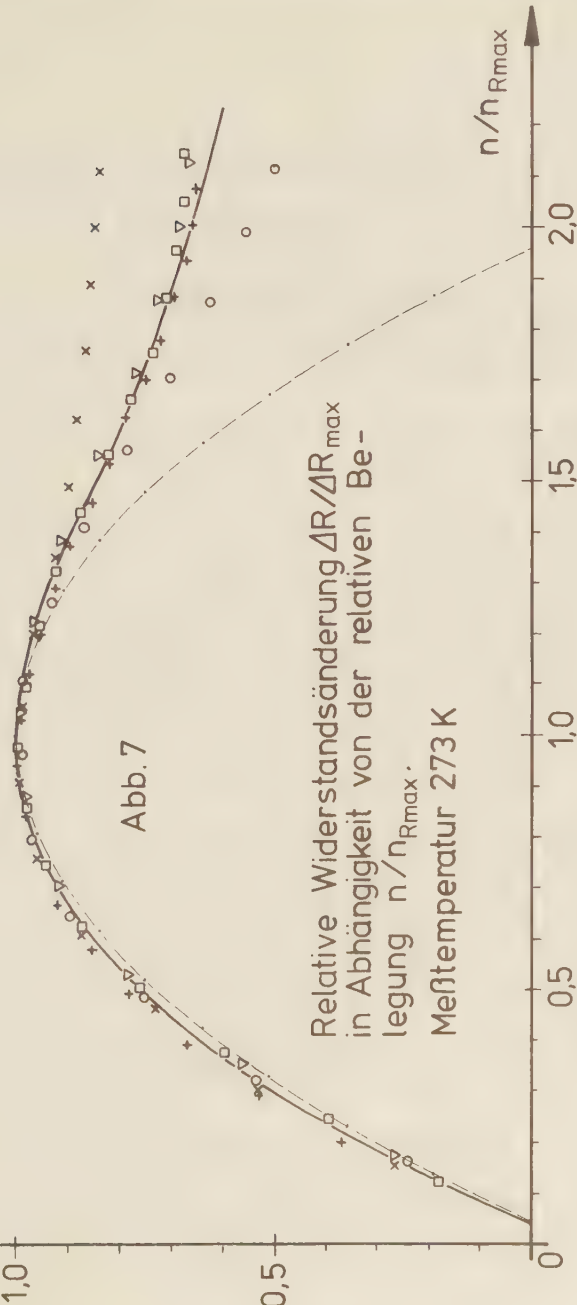
Relative Widerstandsänderung $\Delta R / \Delta R_{\max}$
in Abhängigkeit von der relativen Be-
legung $n / n_{R_{\max}}$.
Meßtemperatur 273 K

$n / n_{R_{\max}}$

1,0

1,5

2,0



für kleine Adsorbatkonzentrationen:

$$\Delta\rho = \rho_o \cdot A \cdot \frac{n}{d} = k \cdot \frac{n}{d}$$

A = effektiver Streuquerschnitt

n = Zahl der pro cm^2 Filmoberfläche adsorbierten Teilchen

Trägt man $\Delta\rho \cdot d$ in Abhängigkeit von n auf, sollte man also zumindest für kleine Teilchenzahlen n eine Gerade mit der Steigung k erhalten. Bis zur Belegung $n = 3 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 ist die Beziehung recht gut erfüllt. Für die Filme Nr. 2, 3, 4 und 1 erhält man für k einen Wert von $1,7 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}^4/\text{Atom H}$, während für Film Nr. 5 ein k-Wert von $1,1 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}^4/\text{Atom H}$ gefunden wird. Ob der Film Nr. 5 wegen seiner beträchtlich größeren Schichtdicke und wegen seines aus dem ρ_o -Wert abzuleitenden höheren Ordnungsgrades diesen so unterschiedlichen Wert für k hat, oder ob eine fehlerhafte Bestimmung der Schichtdicke und ein veränderter Geometriefaktor der Meßzelle die Ursache hierfür sind, müßte erst durch weitere Messungen entschieden werden.

Ritter (8) findet für seine Filme, die im Durchschnitt ein wenig dicker sind, einen k-Wert von $1,25 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}^4/\text{Atom H}$.

Für einen Vergleich mit Legierungen wird der Wert für die Änderung des spezifischen Widerstandes bezogen auf ein Atomprozent Wasserstoff errechnet. Man erhält:

$$\Delta\rho^+ = k \cdot 10^{-2} \cdot \frac{N_L \cdot \rho_{\text{Pd}}}{M_{\text{Pd}}} \left[\frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\text{Atom-\% H}} \right] = 1,15 \mu\Omega \text{ cm/Atom-\% H}$$

N_L = Loschmidtsche Konstante

ρ_{Pd} = Dichte von Palladium

M_{Pd} = Atomgewicht von Palladium

Für binäre Legierungen des Palladiums findet man Werte von vergleichbarer Größe (9), z.B.:

$$\text{Pd/Cu: } \Delta\rho^+ = 1,4 \mu\Omega \text{ cm/Atom-\% Cu}$$

$$\text{Pd/Ag: } \Delta\rho^+ = 1,25 \mu\Omega \text{ cm/Atom-\% Ag}$$

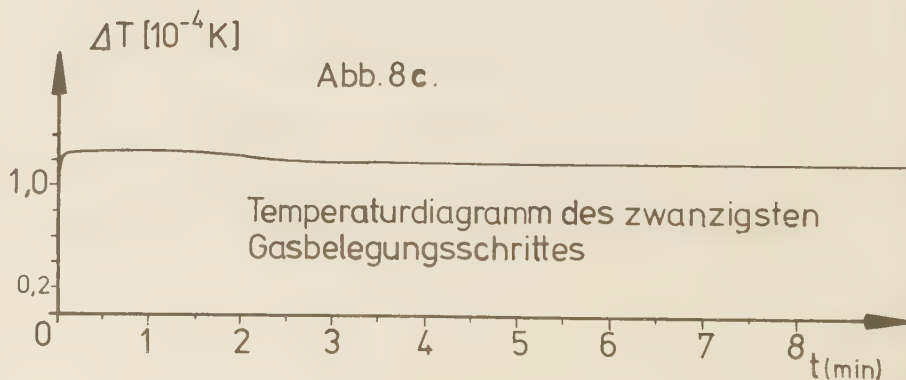
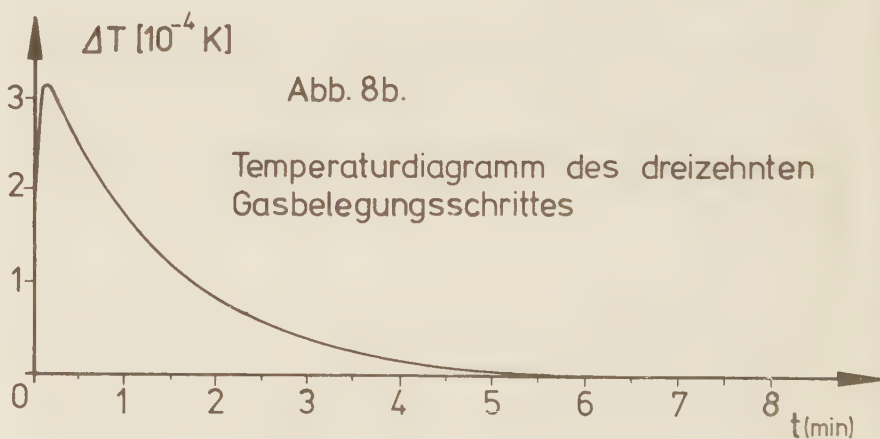
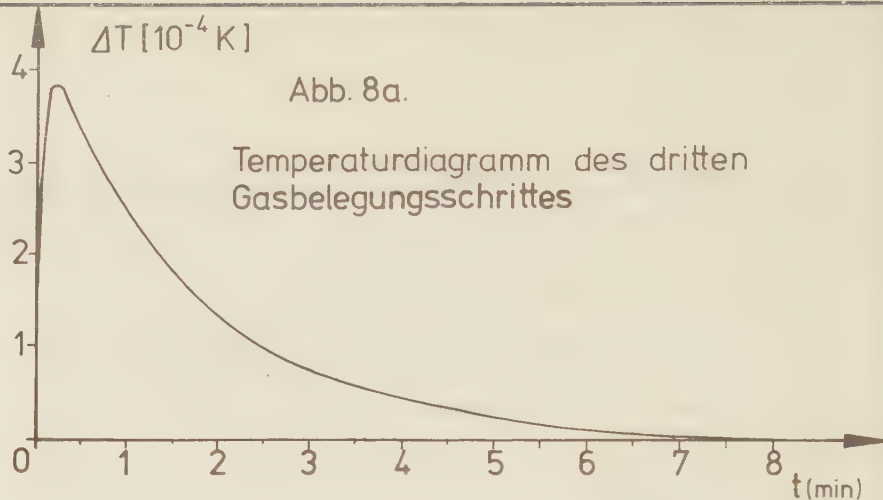
Diese in der Wirkung recht gute Übereinstimmung des adsorbierten Wasserstoffs und der zulegierten Metallatome dürfte die Annahme stützen, daß die adsorbierten H-Atome als Streuzentren wirken.

4.1.2 Sorptionswärme

Um zu zeigen, wie sich während eines Gasbelegungsschrittes die Temperatur der Kalorimeterkugel ändert, werden in Abb.8 drei Temperaturdiagramme vorgestellt. Diese werden ebenfalls an Film Nr. 3 für dieselben Belegungsschritte erhalten, für welche schon im vorigen Abschnitt das Widerstandsverhalten der Filme aufgezeigt wurde.

Im Beispiel a der Abb.8 erwärmt sich die Kalorimeterkugel rasch, und das Widerstandsthermometer zeigt schon nach 15 Sekunden die maximale Temperaturänderung von $3,85 \cdot 10^{-4}$ K an. Danach kühlt sich die Kalorimeterkugel ab und erreicht nach ungefähr 8 Minuten die Ausgangstemperatur wieder. Während des Abkühlvorganges findet noch eine geringe Wärmeentwicklung statt, so daß die Abkühlung langsamer erfolgt als die Abkühlung des Kalorimeters nach der Erwärmung durch elektrische Heizung. Dies ist aus der ermittelten Geschwindigkeitskonstante r/C zu ersehen, welche um 25 % kleiner ist als die entsprechende Größe bei der Eichung.

Im Beispiel b wird die maximale Temperaturänderung von $3,14 \cdot 10^{-4}$ K schon nach 9 Sekunden erreicht. Die danach stattfindende Abkühlung erfolgt schneller als im vorangestellten Fall, und nach ungefähr 6 Minuten befindet sich die Kalorimeterkugel wieder auf der Ausgangstemperatur.



Sobald sich über dem Film ein Wasserstoffgleichgewichtsdruck von annähernd $2 \cdot 10^{-5}$ Torr befindet, zeigt das Kalorimeter bei jeder Gaszugabe ein Verhalten, wie es im dritten Beispiel c dargestellt ist. Die Kalorimeterkugel wird sprunghaft um ungefähr $1,2 \cdot 10^{-4}$ K wärmer und behält die neue Temperatur über einen langen Zeitraum bei. Wie später gezeigt wird, tritt dieses Verhalten bei der Meßtemperatur 178 K schwächer schon bei einem Gleichgewichtsdruck von $4 \cdot 10^{-8}$ Torr auf.

Die aus den Temperaturdiagrammen ermittelten Sorptionswärmewerte ändern sich in Abhängigkeit von der Belegung des Filmes mit Wasserstoff. Diese Abhängigkeit wird durch Abb.9 veranschaulicht, in welcher für den Film Nr. 3 die gemessenen Sorptionswärmern gegen die Zahl der pro cm^2 Makrooberfläche des Filmes zugegebenen Wasserstoffmoleküle aufgetragen sind. Ehe der Kurvenverlauf im einzelnen beschrieben wird, wird des besseren Verständnisses wegen kurz auf die vom eingezeichneten Kurvenverlauf sehr abweichenden Meßpunkte eingegangen.

In der Regel weist der erste Meßpunkt einen zu kleinen Sorptionswärmewert auf, weil infolge der Adsorption von Wasserstoff an den Glaswänden der Zuleitungsrohre nicht die gesamte zugegebene Gasmenge den Film erreicht. Weiterhin sollte mit dem Aufzeigen der Temperaturdiagramme deutlich gemacht werden, wie klein die zu messenden Temperatureffekte sind, in welcher Zeitspanne sie ablaufen, und welche außerordentlich große Anforderungen deshalb an die Temperaturkonstanz des Kältebades gestellt werden müssen. Die Temperatur des Kältebades jedoch hängt wegen der Druckabhängigkeit des Eisschmelzpunktes vom Luftdruck ab, der im Versuchsraum vorherrscht, so daß sich wegen kurzzeitigen Temperaturänderungen des Kältebades die abweichenden Meßpunkte nicht vermeiden lassen.

Bei sehr kleiner Belegung beträgt der Sorptionswärmewert 98 kJ/mol und bleibt bis zu einer Belegung $n = 3,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 annähernd konstant. Anschließend sinkt die Sorp-

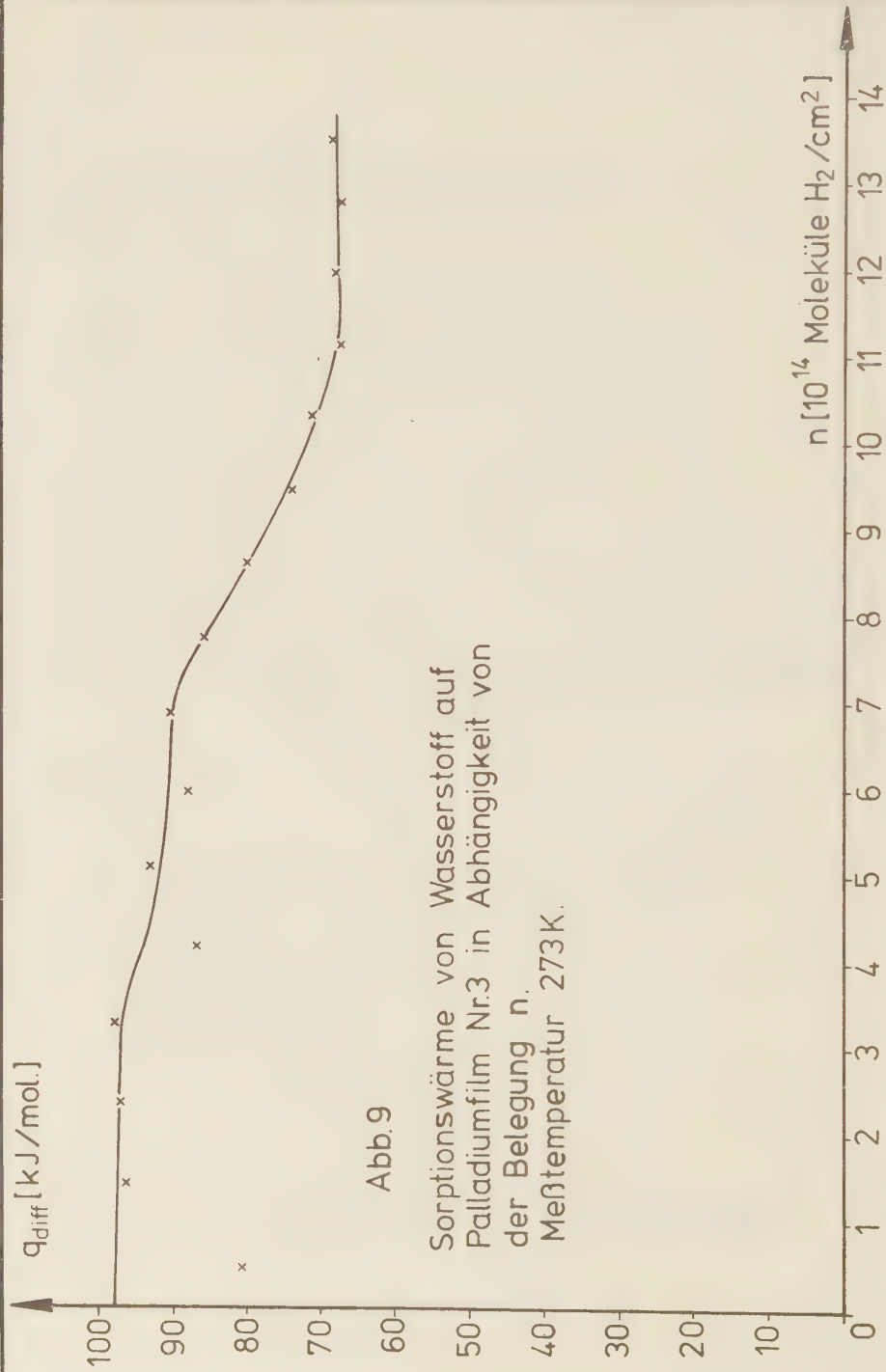


Abb. 9

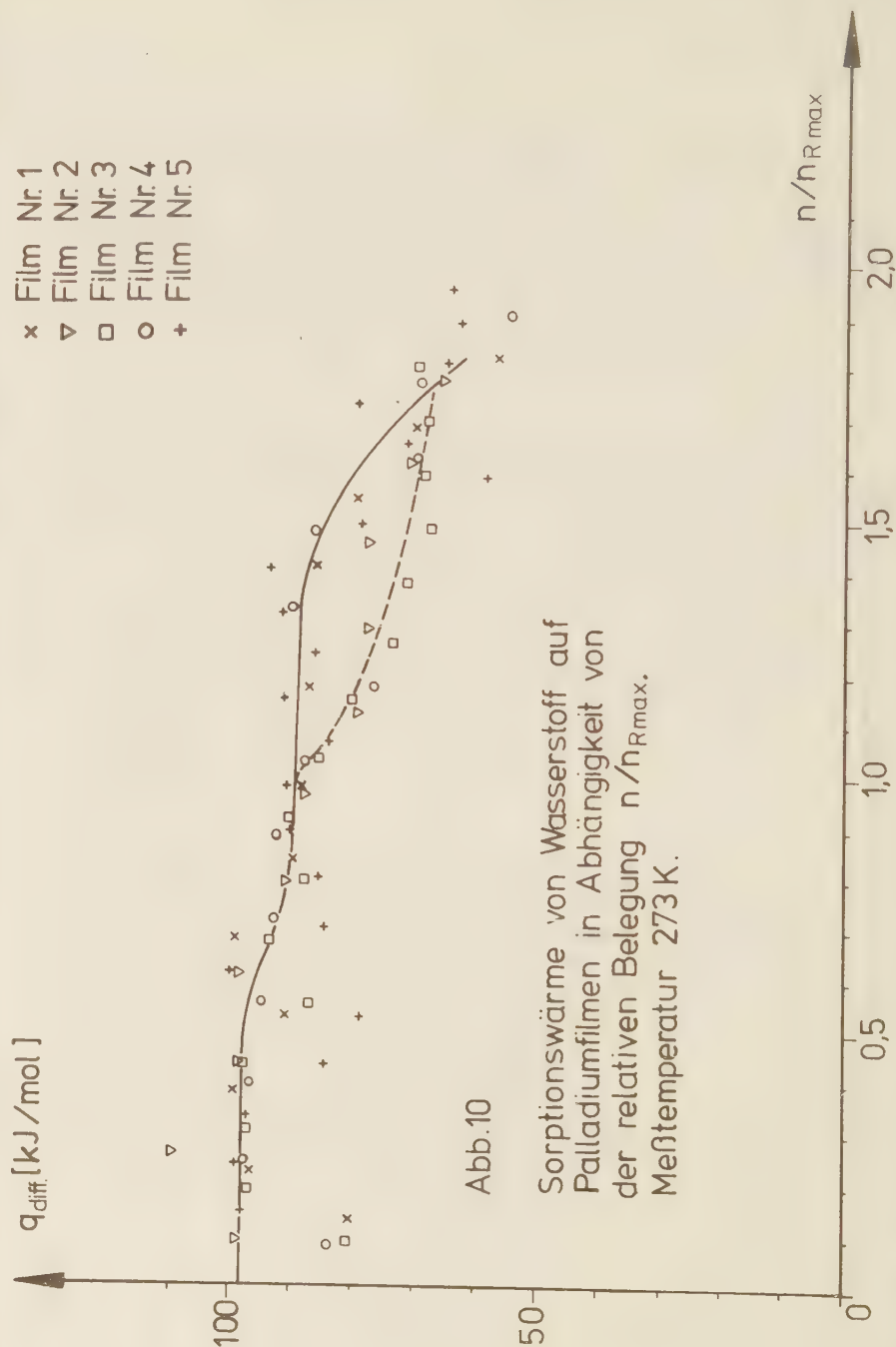
Sorptionswärme von Wasserstoff auf
Palladiumfilm Nr.3 in Abhängigkeit von
der Belegung n .
Meßtemperatur 273 K.

tionswärme verhalten ab. Von der Wasserstoffbelegung $n = 5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 bis zur Belegung $n = 7 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 nimmt die Sorptionswärme nur von 92 auf 90 kJ/mol ab, so daß im Kurvenverlauf ein kurzes Plateau zu erkennen ist, dem sich ein steilerer Sorptionswärmeabfall anschließt. Bei einer Belegung $n = 11,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 beträgt der gemessene Sorptionswärmewert noch 68 kJ/mol und ändert sich dann nicht mehr.

Zum Vergleich der Ergebnisse, welche an den fünf unterschiedlichen Palladiumfilmen erzielt werden, werden in Abb.10 alle Sorptionswärmemeßpunkte in Abhängigkeit von der relativen Belegung n/n_{Rmax} zusammengefaßt. Abschließend läßt sich danach der Sorptionswärmeverlauf folgendermaßen beschreiben.

Der Anfangswert der Sorptionswärme beträgt 98 kJ/mol. Bis zur relativen Belegung $n/n_{Rmax} = 0,5$ bleiben die Sorptionswärmewerte annähernd konstant und werden dann mit zunehmender Belegung kleiner. Von der relativen Belegung $n/n_{Rmax} = 0,8$ ab ändern sich die Sorptionswärmewerte nur sehr wenig, und bei der Belegung $n/n_{Rmax} = 1,0$ weist die Sorptionswärme einen Wert von 90 kJ/mol auf.

Bei weiterer Wasserstoffbelegung verhalten sich offensichtlich die dickeren Filme Nr. 1, 4, 5 und die dünnen Filme Nr. 2 und 3 unterschiedlich. Während bei den dickeren Filmen die Sorptionswärme noch konstant bleibt, so daß sich im Kurvenverlauf ein breites Plateau ausbildet, fällt die Sorptionswärme bei den dünnen Filmen nun schneller ab. Ab einer Belegung $n/n_{Rmax} = 1,4$ werden auch die Sorptionswärmewerte der dickeren Filme rasch kleiner, so daß, bevor eine Wasserstoffbelegung erreicht ist, die doppelt so groß wie die Belegung am Widerstandsmaximum ist, der Sorptionswärmewert aller Filme einheitlich zwischen 58 und 67 kJ/mol liegt.



4.1.3 Druckmessung

Nach jeder einzelnen Gaszugabe wird der Wasserstoffgasdruck, der sich über der Filmoberfläche befindet, gemessen, sobald keine Wärmeentwicklung und keine Widerstandsänderung mehr beobachtet werden können. Es wird angenommen, daß der gemessene Druck dem wirklichen Gleichgewichtsdruck nahezu entspricht.

Während gemessene Gleichgewichtsdrücke $< 10^{-8}$ Torr hauptsächlich wegen etwaiger kleiner Heliumgasanteile im Meßgas zu fehlerhaft sind, können die größeren Gleichgewichtsdrücke in Zusammenhang mit der Zahl der zugegebenen Gasteilchen zur Aufstellung von Adsorptionsisothermen benutzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme überprüft, welche für den Fall molekularer Adsorption des Wasserstoffs

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m \cdot b} + \frac{P}{n_m}$$

und für den Fall dissoziativer Adsorption des Wasserstoffs

$$\frac{\sqrt{P}}{n} = \frac{1}{n_m} \cdot 1/\sqrt{b} + \frac{\sqrt{P}}{n_m}$$

lautet (1).

Dabei sind P der gemessene Wasserstoffgleichgewichtsdruck und n die dazugehörige zugegebene Teilchenzahl, n_m die Zahl der Teilchen, welche eine Monoadsorptionsschicht bilden, und b eine statistisch ableitbare Konstante, in der unter anderem auch die Adsorptionswärme enthalten ist.

In Abb. 11 ist für den Film Nr. 5 die Adsorptionsisotherme in der Form für die molekulare Adsorption des Wasserstoffs dargestellt. Man erkennt, daß die oben angegebene Beziehung recht

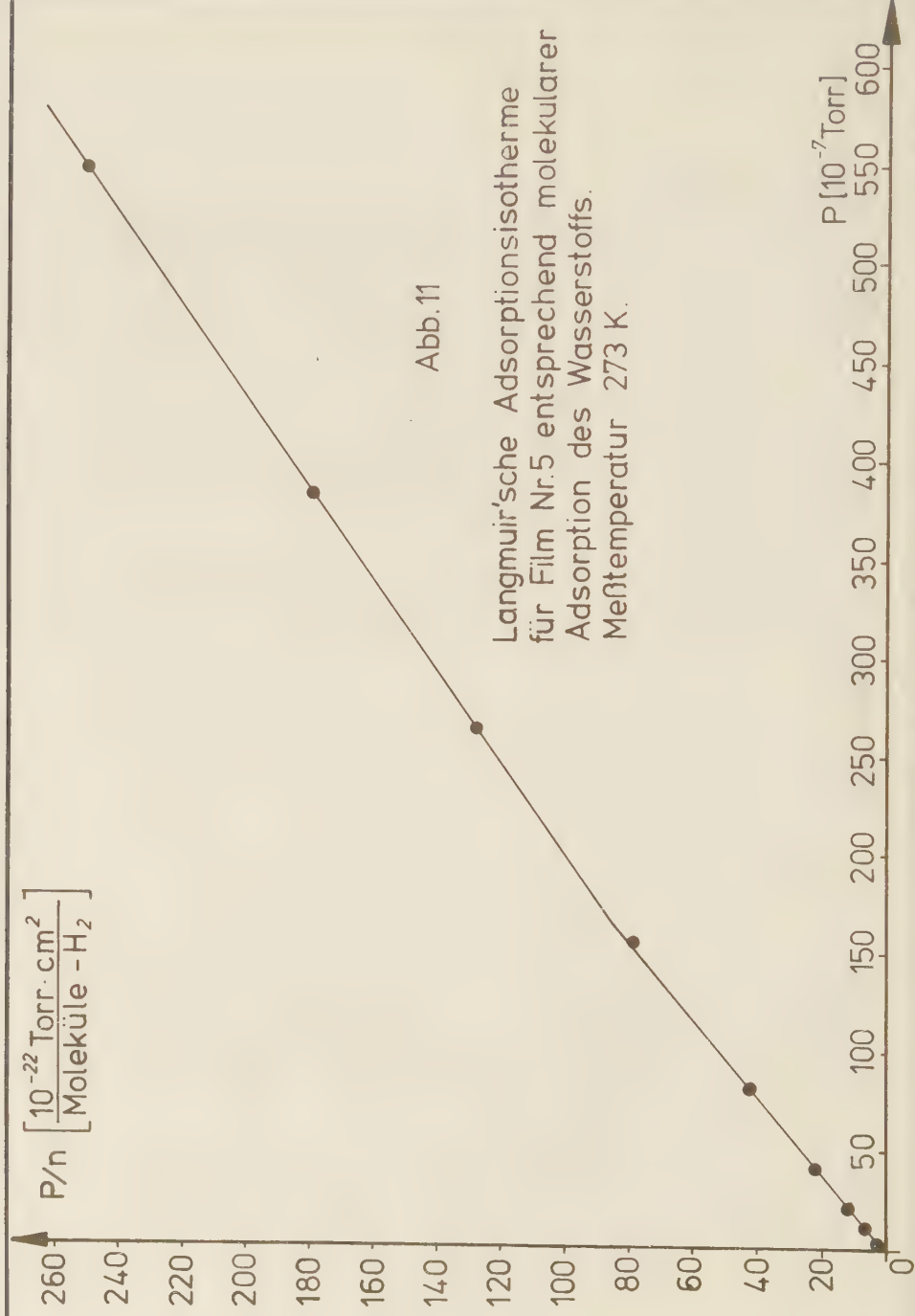


Abb. 11

Langmuir'sche Adsorptionsisotherme
für Film Nr. 5 entsprechend molekularer
Adsorption des Wasserstoffs.
Meßtemperatur 273 K.

gut erfüllt ist. Bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $1,7 \cdot 10^{-5}$ Torr liegen die Meßpunkte auf einer Geraden, aus deren Steigung man $n_{m1} = 19,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 erhält. Anschließend wird wieder eine Geradenbeziehung erfüllt mit $n_{m2} = 23,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 .

Genau dasselbe Verhalten zeigt die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme in der Form für die dissoziative Adsorption, wie aus Abb.12 ersichtlich ist. Aus den Geradensteigungen findet man hier:

$$n_{m1} = 41,2 \cdot 10^{14} \text{ Atome H/cm}^2 \cong 20,6 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle H}_2/\text{cm}^2$$

$$n_{m2} = 51,0 \cdot 10^{14} \text{ Atome H/cm}^2 \cong 25,5 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle H}_2/\text{cm}^2$$

Am System Nickel/Wasserstoff wurde allgemein bestätigt (16), daß die Anzahl der Teilchen, die eine Monoadsorptionsschicht bilden, doppelt so groß ist, wie die Anzahl der Teilchen, die zur Belegung des Filmes bis zum Widerstandsmaximum benötigt werden. Ritter (8) nimmt an, daß dieser Sachverhalt auch für das Palladium/Wasserstoff-System zutrifft. Deshalb werden die aus den Adsorptionsisothermen gefundenen n_m -Werte aller Filme und die beobachteten n_{Rmax} -Werte vergleichsweise nebeneinander gestellt.

Film Nr.	Isotherme dissoziativ		Isotherme molekular		$2 \cdot n_{Rmax}$
	n_{m1}	n_{m2}	n_{m1}	n_{m2}	
2	14,4	16,0	12,9	14,4	12,8
3	14,6	21,4	13,3	17,2	15,0
4	12,1	18,5	12,0	14,4	12,0
1	14,3	21,5	13,2	17,8	14,2
5	20,6	25,5	19,5	23,2	20,0

Die aus der Isothermenauftragung für die dissoziative Adsorption gewonnenen n_{m1} -Werte sind um durchschnittlich 2,8 % größer als

$$\frac{\sqrt{P}}{n} \left[\frac{10^{-10} \sqrt{\text{Torr} \cdot \text{cm}^2}}{\text{H-Atome}} \right]$$

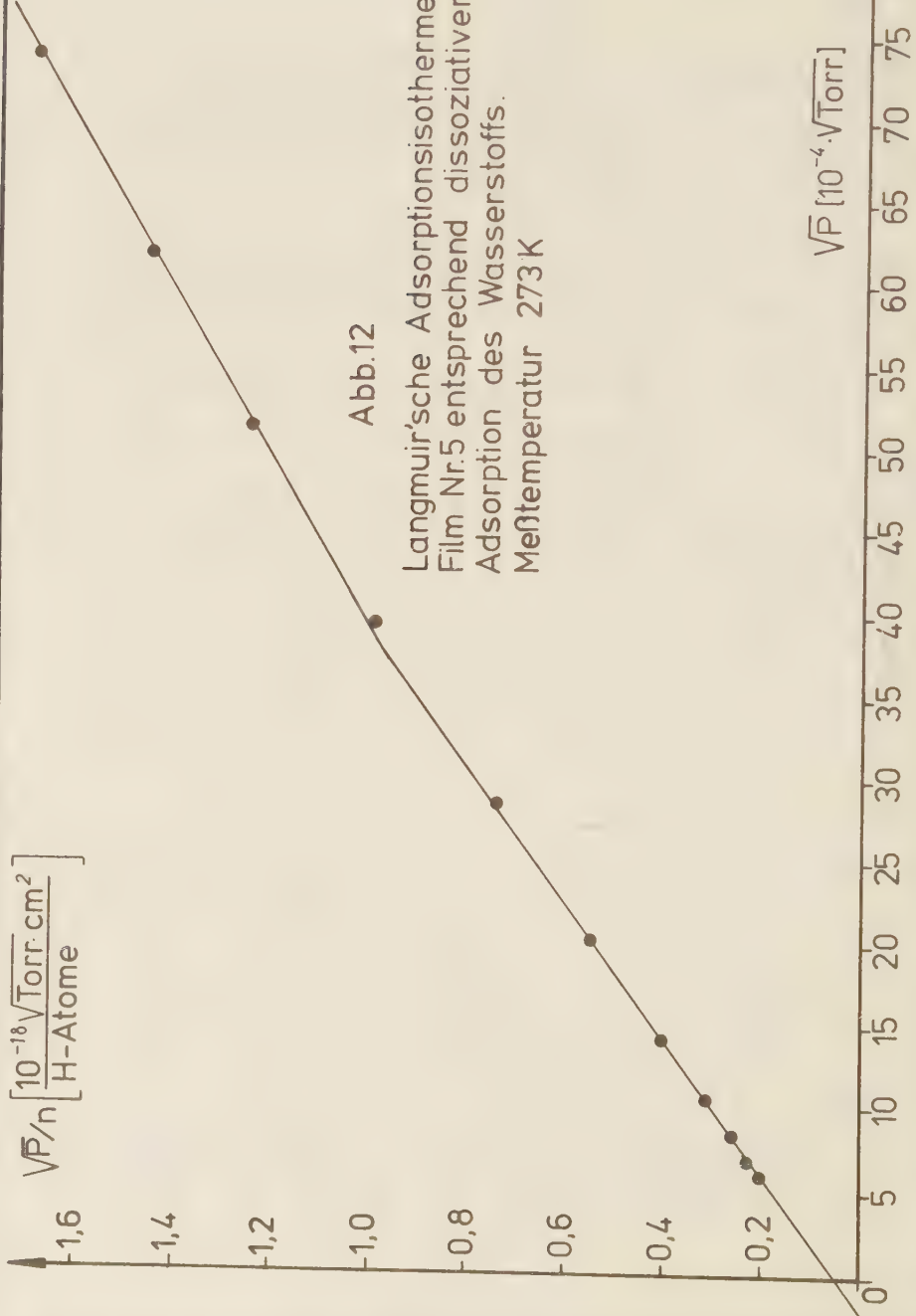
-1,6
-1,4
-1,2
-1,0
-0,8
-0,6
-0,4
-0,2
0

$$\sqrt{P} [10^{-4} \sqrt{\text{Torr}}]$$

80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0

Abb.12

Langmuir'sche Adsorptionsisotherme für
Film Nr.5 entsprechend dissoziativer
Adsorption des Wasserstoffs.
Mess temperatur 273 K



der Wert für $2 \cdot n_{Rmax}$, während die aus der Beziehung für die molekulare Adsorption ermittelten n_{m1} -Werte um durchschnittlich 3,9 % kleiner als der Wert für $2 \cdot n_{Rmax}$ sind. Über den Ablauf des Adsorptionsvorganges lassen sich mit Hilfe der Isothermen keine eindeutigen Aussagen machen, aber die ermittelten n_{m1} -Werte stimmen auffallend gut mit den $2 \cdot n_{Rmax}$ -Werten überein.

Bei allen fünf Filmen findet man den Knickpunkt in den Langmuir'-schen-Auftragungen bei einem Gleichgewichtsdruck im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Sobald dann der Isothermenabschnitt mit der Steigung $1/n_{m2}$ gültig ist, erwärmt sich das Kalorimeter bei jeder Gaszugabe und kühlt anschließend nicht mehr ab.

Will man untersuchen, ob nun möglicherweise der Wasserstoff im Volumeninnern des Palladiumfilmes gelöst wird, so bietet sich einem die Auswertung der Druck- und Konzentrationswerte nach der von Sieverts zuerst entdeckten Beziehung (17) an:

$$n_s = K_s \cdot \sqrt{P_{H_2}}$$

Danach ist die Anzahl n_s der im Filmvolumen gelösten Wasserstoffatome, bezogen auf die Anzahl der den Film bildenden Palladiumatome, der Wurzel aus dem Wasserstoffgleichgewichtsdruck proportional. Dieses Gesetz gilt nur für ganz geringe Wasserstoffkonzentrationen, wobei K_s die Gleichgewichtskonstante für den Absorptionsvorgang ist. In der Literatur (18) findet man für 273 K am kompakten Material einen Wert von $K_s = 4 \cdot 10^{-3}$ Torr^{-0,5}.

Zur Ermittlung der n_s -Werte werden die Anzahl der zugegebenen H-Atome und die Wurzel aus dem zugehörigen Gleichgewichtsdruck gegeneinander aufgetragen. Für Film Nr. 5 ist die sich ergebende Kurve in Abb.13 dargestellt. Bei kleinen Gasbelegungen steigt der Wasserstoffdruck nur langsam an. Der Druckanstieg erfolgt dann zunehmend schneller, bis ab einem Gleichgewichtsdruck von $0,8 \cdot 10^{-5}$ Torr der Druck sich wieder proportional zum Quadrat

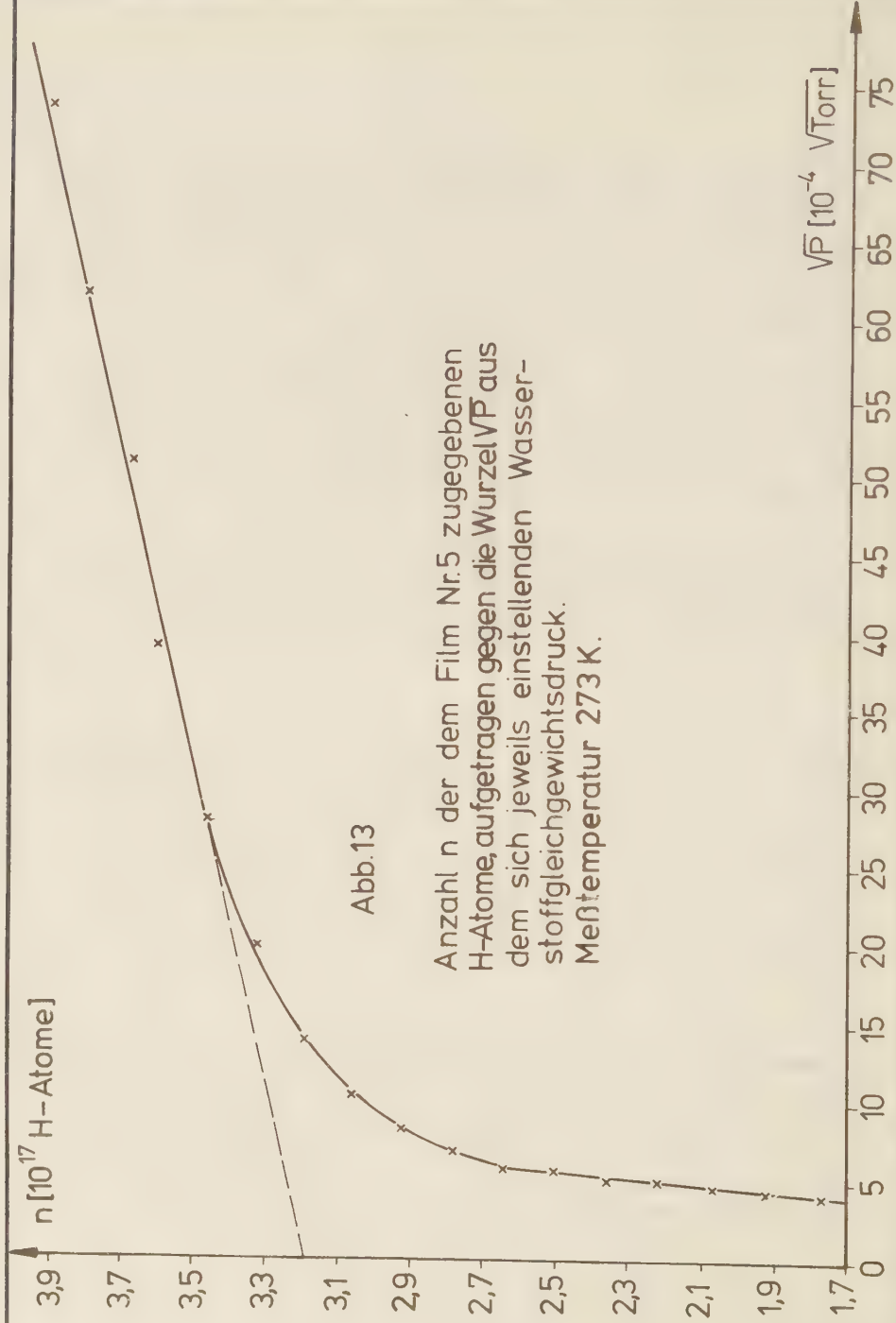


Abb.13

Anzahl n der dem Film Nr.5 zugegebenen H-Atome, aufgetragen gegen die Wurzel $\sqrt{P}$ aus dem sich jeweils einstellenden Wasserdampfdruck. Meßtemperatur 273 K.

aus der Zahl der zugegebenen H-Atome vergrößert. Die Steigung in diesem linear ansteigenden Kurventeil beträgt $m = 99 \cdot 10^{17}$ Atome H $\cdot$ Torr $^{-0,5}$. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinaten erhält man die Anzahl der adsorbierten Wasserstoffatome. Für den Film Nr. 5 sind dies $3,19 \cdot 10^{17}$ Atome H, welche zur Bestimmung von n_s von der Anzahl der zugegebenen Wasserstoffatome subtrahiert werden.

Die Anzahl der Palladiumatome ist aus der Analyse bekannt, so daß nun die Auftragung gemäß dem Sieverts'schen Gesetz erfolgen kann, so wie sie in Abb. 14 wiederum für Film Nr. 5 wiedergegeben ist. Die Meßpunkte liegen verhältnismäßig gut auf einer Geraden, deren Steigung der Konstanten K_s entspricht. Für Film Nr. 5 wird auf diese Weise ein Wert von $K_s = 1,0$ Torr $^{-0,5}$ ermittelt.

Abschließend werden die K_s -Werte in Torr $^{-0,5}$ und die Werte für die Geradensteigung m in 10^{17} Atome H $\cdot$ Torr $^{-0,5}$ zum Vergleich nebeneinandergestellt.

Film Nr.	m	K_s
2	91	2,4
3	99	2,2
4	86	1,7
1	88	1,3
5	99	1,0

Die m -Werte weichen regellos viel weniger voneinander ab als die K_s -Werte, welche außerdem mit zunehmender Schichtdicke der Palladiumfilme kleiner werden. Am auffälligsten ist der Umstand, daß die hier gefundenen K_s -Werte hundertfach größer sind als der in der Literatur auffindbare Wert. Diese Tatsache läßt zumindest starke Zweifel aufkommen, ob die Wasserstoffatome im vorliegenden Fall wirklich gelöst über das ganze Filmvolumen verteilt sind.

▲ n_s [H-Atome / Pd-Atome]

-0,007

-0,006

-0,005

-0,004

-0,003

-0,002

-0,001

0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

$\sqrt{P} [10^{-4} \cdot \sqrt{\text{Torr}}]$

Abb. 14

Auftragung für Film Nr. 5.
Sievertssches Gesetz: $n_s = K_s \cdot \sqrt{P_{H_2}}$
Meßtemperatur 273 K

4.2 Meßtemperatur 178 K

Die Messungen werden an vier verschiedenen Palladiumfilmen durchgeführt, für welche als charakteristische Größen der elektrische Widerstand R_0 und der spezifische elektrische Widerstand ρ der unbelegten Filme sowie die Filmschichtdicke d angegeben werden.

Film Nr.	R_0 (Ω)	d ($\text{\AA}$)	ρ ($\mu \Omega \text{ cm}$)
7	25,427	119	38
9	24,553	132	41
8	24,608	139	43
6	24,493	144	49

Wegen des sehr kleinen Schichtdickenbereiches und der Tatsache, daß kein vernünftiger Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und der Schichtdicke zu erkennen ist, wird von einer Auswertung nach der Weglängentheorie abgesehen.

4.2.1 Widerstandsänderung der Filme bei der Wasserstoffbelegung

Der Filmwiderstand zeigt bei einem einzelnen Gasbelegungsschritt weitgehend ein Verhalten, wie es schon für die Meßtemperatur 273 K in 4.1.1.2 beschrieben und in Abb.5 veranschaulicht wurde. Im Unterschied dazu stellen sich die Widerstandsendwerte bei 178 K in annähernd nur halb so großen Zeitabständen ein.

In Abb.15 ist die Widerstandsänderung ΔR als Funktion der Wasserstoffbelegung n für Film Nr. 9 wiedergegeben. Die Kurve, auf welcher die Widerstandsmeßpunkte liegen, beginnt erst bei einer Belegung $n = 0,7 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 und verläuft bis zu einer Belegung $n = 3 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 geradlinig.

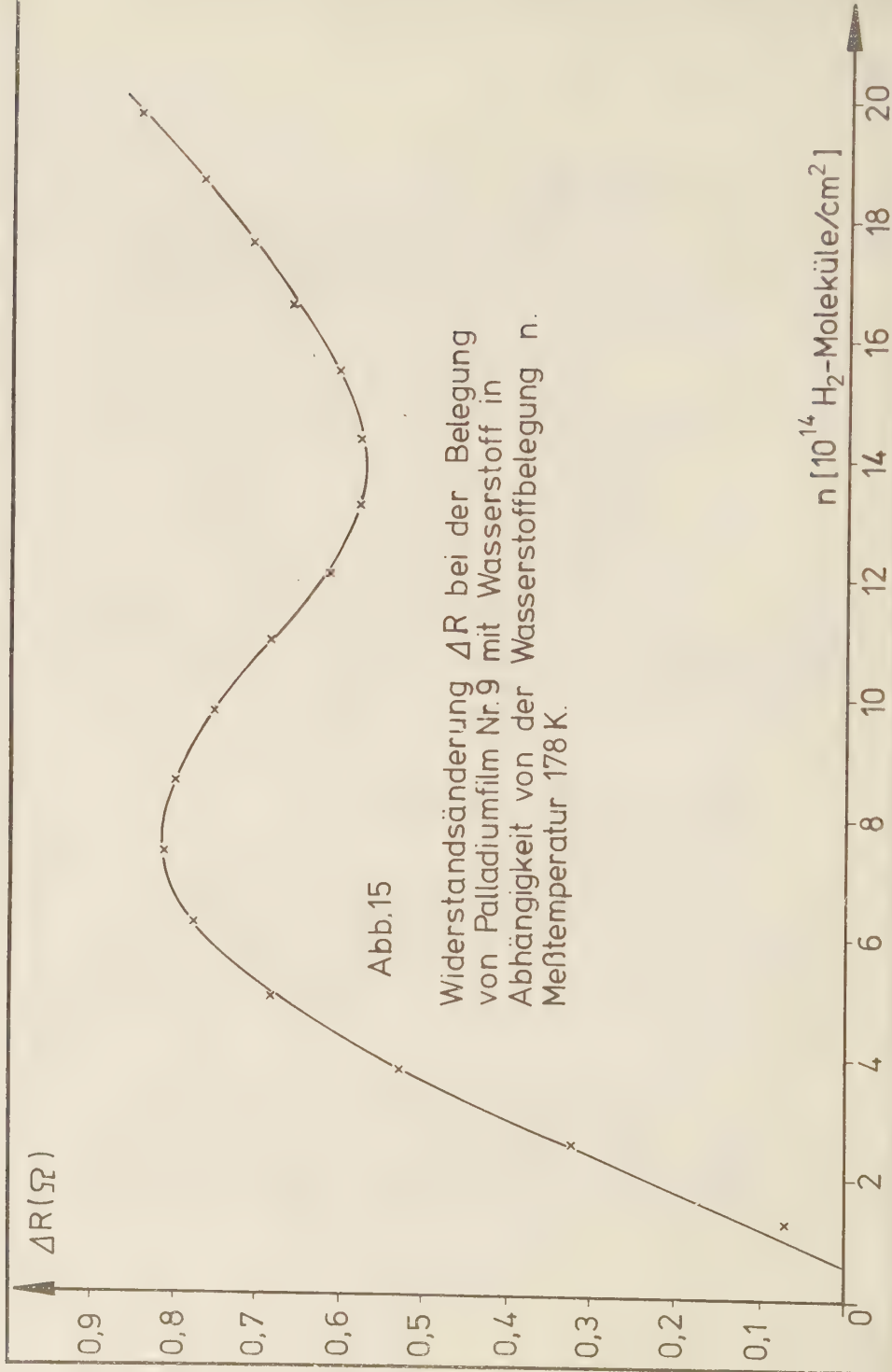


Abb. 15

Widerstandsänderung ΔR bei der Belegung von Palladiumfilm Nr. 9 mit Wasserstoff in Abhängigkeit von der Wasserstoffbelegung n . Meßtemperatur 178 K.

Von nun an werden die Widerstandszunahmen mit steigender Belegung zunehmend kleiner, und bei einer Belegung $n_{Rmax} = 7,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 wird ein maximaler Widerstandswert R_{max} erreicht. Anschließend nimmt der gemessene Filmwiderstand wieder ab. Im Gegensatz zu dem in Abb.6 für die Meßtemperatur 273 K aufgezeigten Kurvenverlauf weist die Widerstandsmeßkurve bei einer Belegung $n_{Rmin} = 14 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 ein Widerstandsminimum auf, dem ein kontinuierliches Anwachsen der gemessenen Filmwiderstandswerte folgt.

Für alle Filme werden nun Angaben über Widerstandsmaximum und Widerstandsminimum sowie die entsprechenden Wasserstoffbelegungen gemacht. Tabellarisch sind also $\Delta R_{max}/R_0$ bzw. $\Delta R_{min}/R_0$ in %, n_{Rmax} bzw. n_{Rmin} in 10^{14} Moleküle H_2/cm^2 und schließlich n_{Rmax}^+ bzw. n_{Rmin}^+ in (H-Atome/Pd-Atome) $\cdot 100$ nebeneinander gestellt.

Maxima:

Film Nr.	$\Delta R_{max}/R_0$	n_{Rmax}	n_{Rmax}^+
7	4,3	7,5	1,9
9	3,3	7,5	1,7
8	4,1	7,0	1,5
6	2,6	8,0	1,6

Minima:

Film Nr.	$\Delta R_{min}/R_0$	n_{Rmin}	n_{Rmin}^+
7	2,9	13,5	3,3
9	2,3	14,0	3,1
8	2,3	13,5	2,9
6	1,7	15,0	3,0

Die Belegungswerte unterscheiden sich von Film zu Film nur

unwesentlich. Normiert man die Widerstandsänderung und die Wasserstoffbelegung auf deren Werte am Widerstandsmaximum, so liegen bei der graphischen Auftragung der normierten Größen die Meßpunkte aller Filme bis zu einer relativen Belegung $n/n_{Rmax} = 1,4$ auf einer parabelförmigen Kurve, welche in Abb.16 wiedergegeben ist.

Berücksichtigt man, daß die Widerstandskurve wegen anfänglicher Adsorption des Meßgases an den Glaswänden erst bei einer relativen Belegung $n/n_{Rmax} = 0,1$ beginnt, so findet man das Widerstandsmaximum ziemlich genau zwischen dem Kurvenbeginn und dem Widerstandsminimum.

Bei der Auftragung der mit der Filmdicke multiplizierten Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes gegen die Zahl der zugegebenen Wasserstoffteilchen (vergl. 4.1.1.2) wird bis zu einer Belegung $n = 3 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 eine Gerade erhalten. Die Geradensteigung beträgt $k = 1,8 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot cm^4/H\text{-Atom}$, und die daraus errechnete Änderung des spezifischen Widerstandes bezogen auf ein Atomprozent Wasserstoff beträgt $\Delta\rho^+ = 1,2 \mu\Omega \text{ cm/Atom-\% H}$.

Diese Werte stimmen fast genau mit den bei der Meßtemperatur 273 K gefundenen überein. Allerdings gilt es hier zu bedenken, daß die bei beiden Meßtemperaturen ermittelten $\Delta\rho^+$ -Werte nicht exakt miteinander vergleichbar sind, weil in dem kleinen gültigen Belegungsbereich bei 178 K anfänglich mehr Wasserstoffgas an den Glaswänden festgehalten wird als bei 273 K.

4.2.2 Sorptionswärme

Durch apparative Gegebenheiten bedingt, können Sorptionswärmen jeweils nur bis zu einem durchschnittlichen Gleichgewichtsdruck von $4 \cdot 10^{-8}$ Torr gemessen werden, weil dann, sobald der elektrische Widerstand der Filme wieder ansteigt, das Kalorimeter

$\Delta R / \Delta R_{\max}$

x Film Nr. 6
▽ Film Nr. 7
o Film Nr. 8
□ Film Nr. 9

1,0

0,5

0

Abb. 16

Relative Widerstandsänderung $\Delta R / \Delta R_{\max}$
von Palladiumfilmen in Abhängigkeit
von der relativen Wasserstoffbe-
legung $n / n_{R_{\max}}$.
Mestemperatur 178 K.

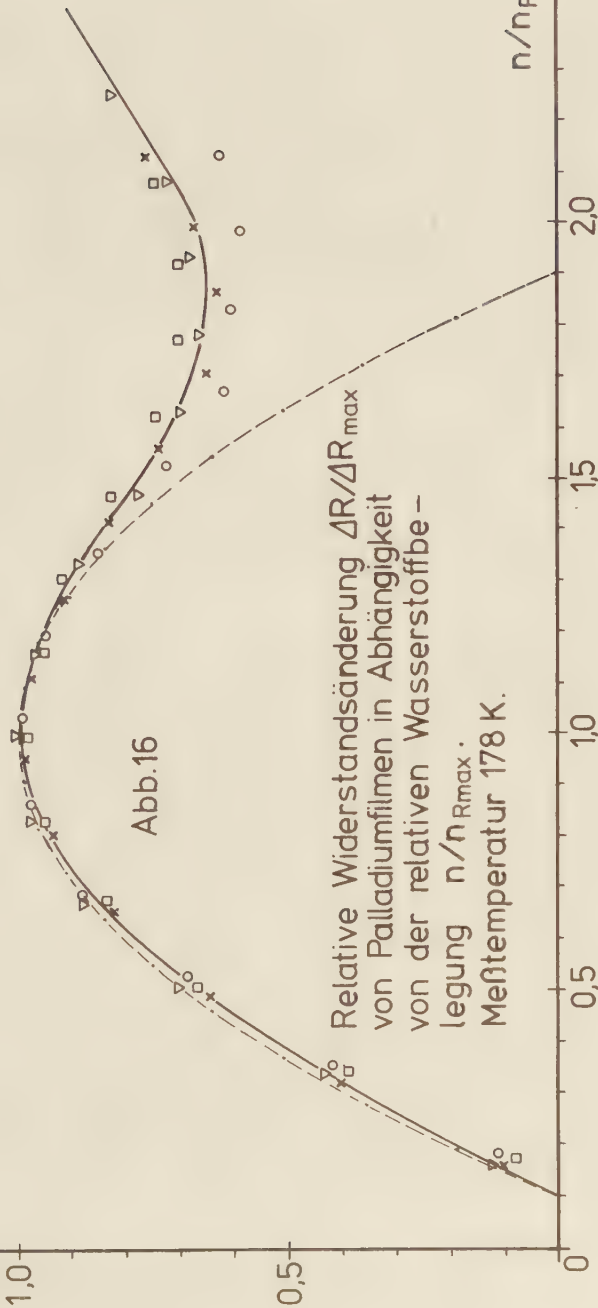
 $n / n_{R_{\max}}$

2,0

1,5

1,0

0,5



nach dem Erwärmen nicht mehr vollständig abkühlt.

Der Temperaturverlauf im Kalorimeter während einer Gaszugabe ist so, wie er in Abschnitt 4.1.1 bereits beschrieben und in Abb.8 verdeutlicht wurde. Allerdings ist der Effekt, daß sich das Kalorimeter plötzlich, von einer bestimmten Gaszugabe an, nach der Erwärmung nicht mehr abkühlt, nicht so ausgeprägt wie bei der Meßtemperatur 273 K. Die Differenz der Kalorimetertemperatur vor und nach der Gaszugabe wird vielmehr langsam mit der Zugabenzahl größer.

In Abb.17 ist für den Film Nr. 9 der Verlauf der Sorptionswärme in Abhängigkeit von der zugegebenen Wasserstoffmenge wiedergegeben. Der erste Sorptionswärmewert wird erst bei einer Belegung $n = 2 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 erhalten, weil vorher, trotz mehrmaligen Spülens der Zuleitungsrohre mit dem Versuchsgas, noch ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs an den Glaswänden adsorbiert wird.

Der anfängliche Sorptionswert beträgt ungefähr 100 kJ/mol. Die Sorptionswärme ändert sich bis zu einer Belegung $n = 4 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 kaum und wird dann zusehens kleiner. Bei einer Belegung $n = 7,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 , bei welcher der Filmwiderstand seinen Maximalwert erreicht hat, hat die Sorptionswärme noch einen Wert von 75 kJ/mol. Hier bildet sich offensichtlich im Verlauf der Sorptionswärmekurve eine leichte Schulter aus. Darauf sinkt die Sorptionswärmekurve wieder gleichmäßig ab, bis bei einer Belegung $n = 13 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 ein letzter Sorptionswärmewert von 51 kJ/mol gemessen werden kann.

Die Abb.18 gibt eine Übersicht über die an allen vier Filmen gemessenen Sorptionswärmen. Allgemein bestätigt sich der oben beschriebene Verlauf. Aus den bereits erwähnten Gründen können exakte Messungen erst bei einer Belegung $n/n_{Rmax} = 0,2$ durchgeführt werden, so daß der Anfangswert nur durch Extrapolation gefunden werden kann. Er beträgt wahrscheinlich 100 kJ/mol.

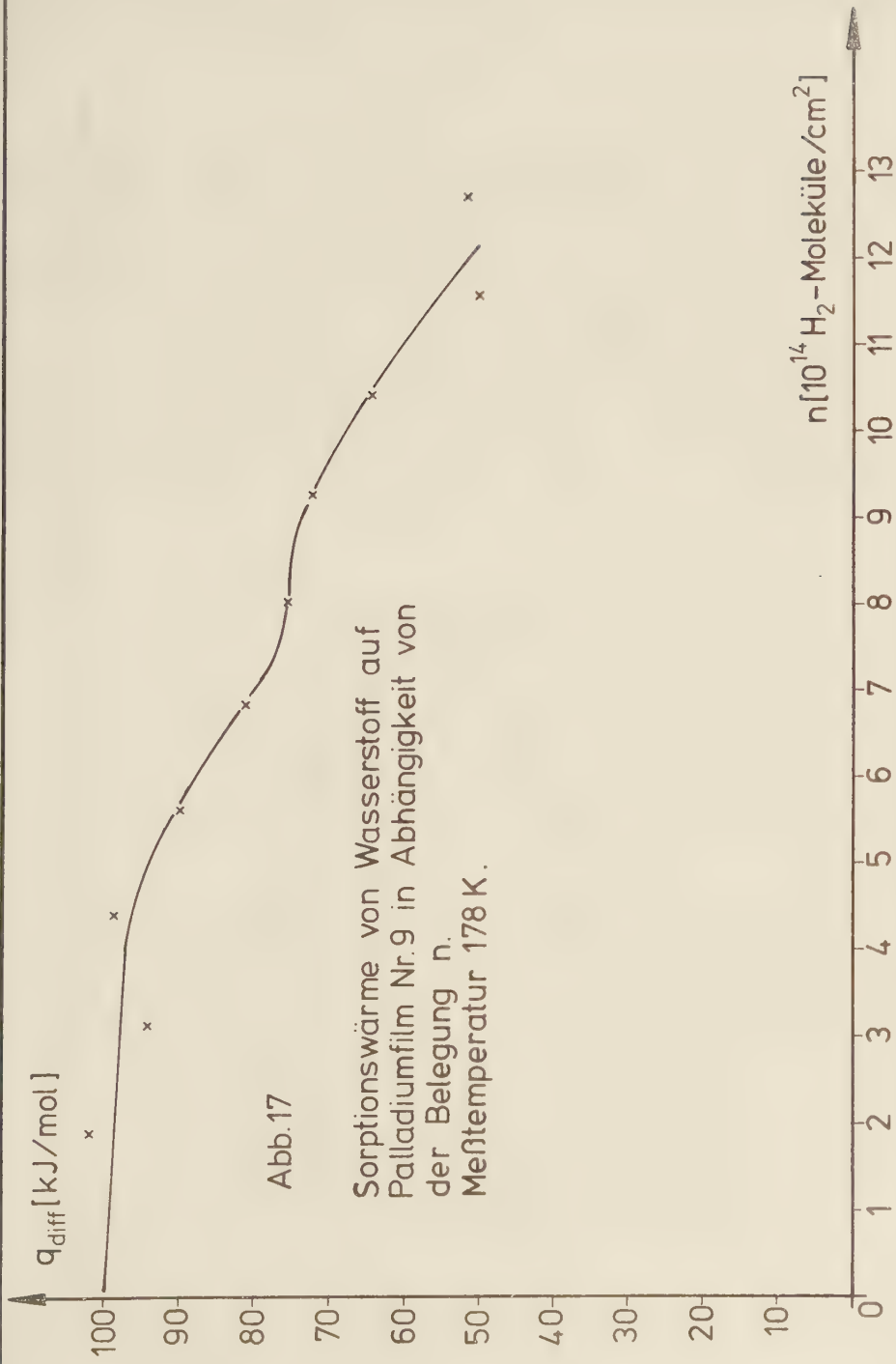


Abb. 17

Sorptionswärme von Wasserstoff auf
Palladiumfilm Nr. 9 in Abhängigkeit von
der Belegung n .
Meßtemperatur 178 K.

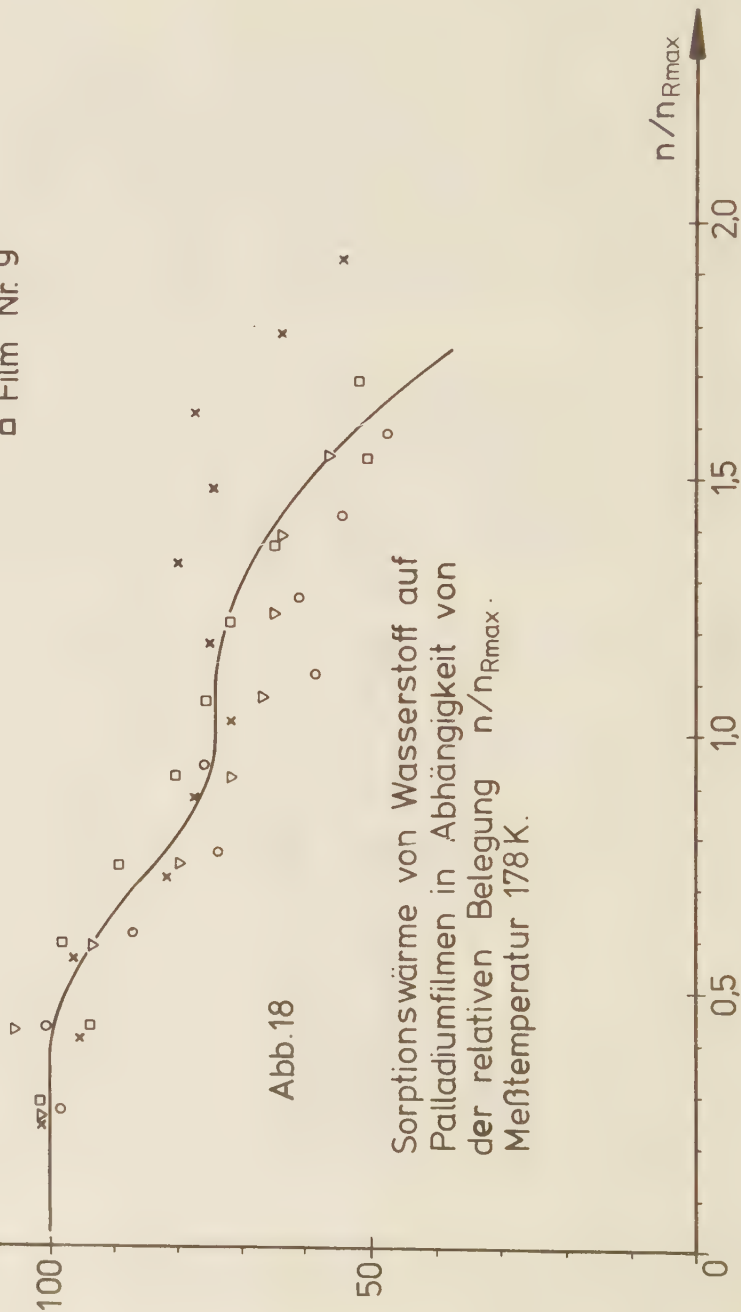
q_{diff} [kJ/mol]

n/n_{Rmax}

x Film Nr. 6
 ▽ Film Nr. 7
 o Film Nr. 8
 □ Film Nr. 9

Abb. 18

Sorptionswärme von Wasserstoff auf
 Palladiumfilmen in Abhängigkeit von
 der relativen Belegung n/n_{Rmax} .
 Meßtemperatur 178 K.



Die Sorptionswärme bleibt bis zu einer relativen Belegung $n/n_{Rmax} = 0,4$ konstant und sinkt dann ziemlich schnell ab. Die Sorptionswärmewerte der Filme zeigen von hier ab, wahrscheinlich wegen der unterschiedlichen Filmstruktur, eine gewisse Streubreite. Bei einer Belegung, bei welcher der Filmwiderstand maximal ist, beträgt die Sorptionswärme ungefähr 75 kJ/mol. Hier bildet sich im Wärmeverlauf eine Schulter aus, welche bei Film Nr. 6 sehr breit ist und bei Film Nr. 8 kaum merklich erscheint. Kurz bevor die Belegung erreicht ist, bei der das Widerstandsminimum auftritt, kann der letzte Sorptionswärmewert gemessen werden, der durchschnittlich bei 50 kJ/mol liegt.

4.2.3 Druckmessung

Wegen der kleinen Gleichgewichtsdrücke können Adsorptionsisothermen erst erhalten werden, nachdem die Belegung des Widerstandsminimums erreicht ist. Trägt man die Gleichgewichtsdrücke und die zugegebenen Wasserstoffteilchen gemäß der Langmuir'schen Adsorptionsisothermen auf (vergl. 4.1.3), so liegen die Meßpunkte bei den Auftragungen in der Form für die molekulare Adsorption des Wasserstoffs und auch für die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs gleich gut auf Geraden.

In Abb. 19 wird für Film Nr. 6 die Isotherme in der Form für die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs gezeigt. Der gefundene Kurvenverlauf läßt sich in zwei Abschnitte aufteilen. Zu Beginn wird der gemessene Gleichgewichtsdruck mit zunehmender Teilchenzahl langsam größer, so daß die Meßpunkte dementsprechend auf der Kurvengerade mit der größeren Steigung liegen. Aus dem Anfangsabschnitt wird für die Zahl der Teilchen, welche die zugehörige Monoadsorptionsschicht bilden, $n_{m1} = 3,8 \cdot 10^{17}$ Atome $H \hat{=} 21,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 erhalten. Ab einem Gleichgewichtsdruck von $3,6 \cdot 10^{-6}$ Torr erfolgt der Druckanstieg schneller. Hier wird aus der Steigung der jetzt gültigen Kur-

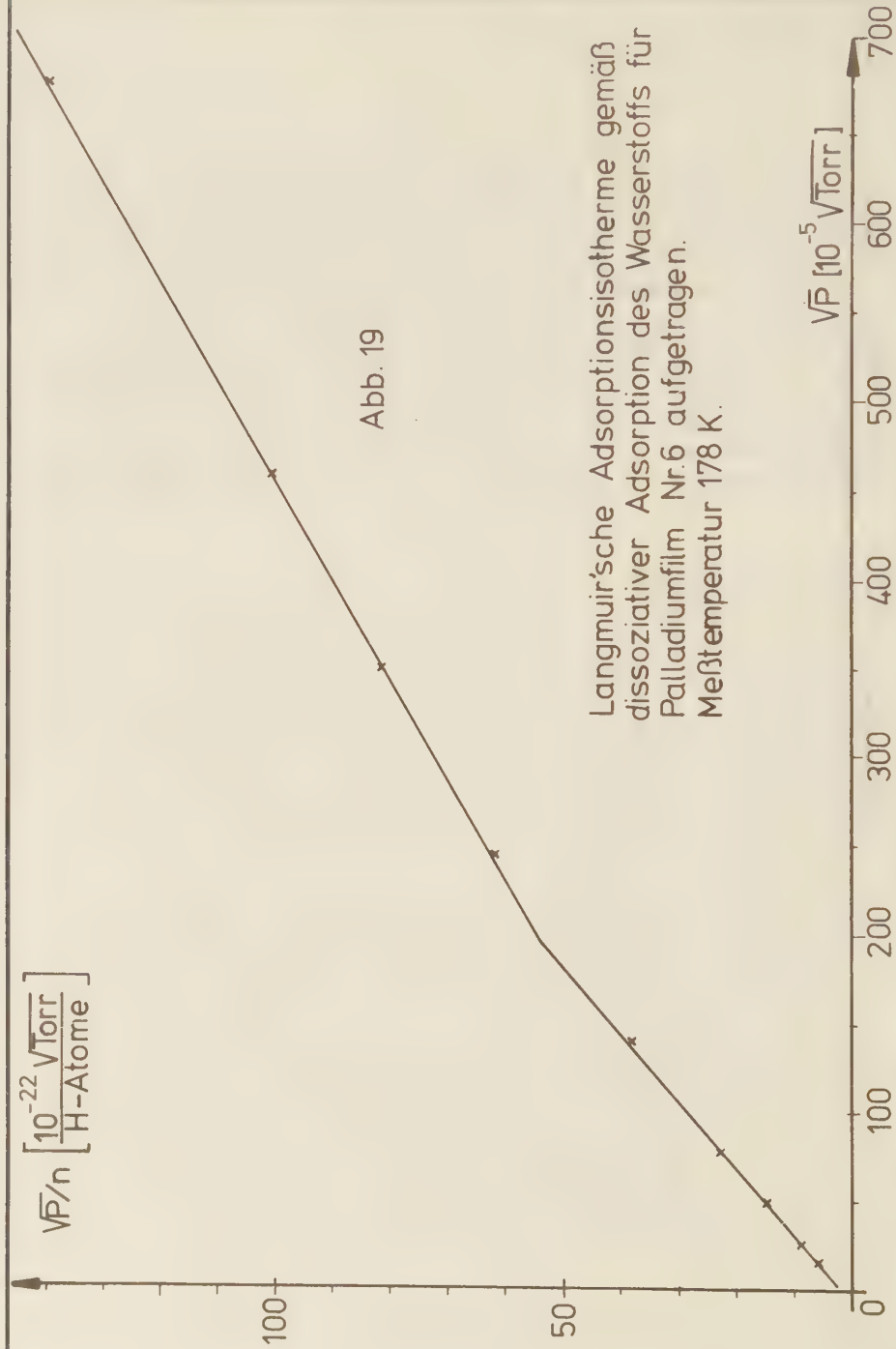


Abb. 19

Langmuir'sche Adsorptionsisotherme gemäß
dissoziativer Adsorption des Wasserstoffs für
Palladiumfilm Nr.6 aufgetragen.
Meßtemperatur 178 K.

vengerade für die entsprechende Monoschicht eine Teilchenzahl $n_{m2} = 5,6 \cdot 10^{17}$ Atome $H \hat{=} 31,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 ermittelt. Die übrigen Filme zeigen ein gleiches Verhalten.

Der bisherige Inhalt dieses Abschnittes könnte bei grober Betrachtung den Eindruck erwecken, daß im beobachteten Meßbereich ausschließlich Adsorptionsvorgänge stattfinden würden. Deshalb wird abschließend darauf hingewiesen, daß die gemessenen Druck- und Wasserstoffkonzentrationswerte mit Hilfe der Beziehung für die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme lediglich in einen einfachen, funktionellen Zusammenhang gebracht werden sollen.

Auf dieselbe Weise, wie in 4.1.3 ausführlich beschrieben, werden auch die Werte für die Sieverts'sche Konstante K_s ermittelt. Hier werden K_s -Werte zwischen 3,2 und 3,9 Torr^{-0,5} erhalten.

4.3 Meßtemperatur 77 K

Die Messungen werden an vier verschiedenen Filmen vorgenommen, für welche als Kenngrößen der elektrische Widerstand R_0 und der spezifische elektrische Widerstand ρ des unbelegten Filmes sowie die Dicke d des Palladiumfilmes angegeben werden.

Film Nr.	R_0 (Ω)	d ($\text{\AA}$)	ρ ($\mu\Omega$ cm)
13	45,050	48	27
12	34,589	65	28
10	42,006	70	37
11	29,753	89	33

Auch hier besteht zwischen den für den spezifischen Widerstand und die Filmdicke gefundenen Werten keine vernünftige Beziehung. Außerdem ist der Schichtdickenbereich ungeeignet, Aussagen mit Hilfe der Weglängentheorie zu machen, so daß die Schichtdicken-

abhängigkeit von ρ nicht untersucht wird. Ritter (8) erhält für seine Filme einen noch größeren Wert des spezifischen Widerstandes, nämlich $44,8 \mu\Omega \text{cm}$.

Die Belegung der Filme mit Wasserstoff erfolgt in zwei Abschnitten. Mit kleinen Wasserstoffmengen (10^{16} Moleküle H_2 pro Gaszugabe) wird der Film so lange belegt, bis nach dem Erreichen eines Widerstandsminimums ein Anstieg der gemessenen Widerstandswerte deutlich erkennbar ist. Im darauffolgenden Abschnitt wird zur weiteren Belegung der Volumenphase des Palladiumfilmes eine mehrfach größere Wasserstoffmenge benutzt. Die Meßergebnisse beider Teilbereiche werden getrennt behandelt.

4.3.1.1 Widerstandsänderung beim Belegen der Filme mit Wasserstoff bis unmittelbar nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums

Die einzelnen Filme verhalten sich während eines Gasbelegungsschrittes recht unterschiedlich. Im allgemeinen gehorcht die Widerstandsänderung während der ersten Sekunden einer Exponentialfunktion. Der Filmwiderstand hat dann kurzzeitig einen größten- bzw. kleinsten Wert erreicht. Anschließend wird eine sehr langsame, gegenläufige Widerstandsänderung beobachtet, wobei der Filmwiderstand innerhalb der nächsten 30 Minuten manchmal bis um 20 % der anfänglichen Widerstandsänderung ab- bzw. zunimmt.

Trägt man die gemessene Widerstandsänderung ΔR in Abhängigkeit von der zugegebenen Wasserstoffteilchenzahl n auf, so erhält man eine Meßkurve mit einem Widerstandsmaximum und einem Widerstandsminimum, wie dies für Film Nr. 10 in Abb.20 gezeigt wird.

Im folgenden werden für alle Filme Angaben über die Widerstandsänderungen am Widerstandsmaximum bzw. am Widerstandsminimum sowie über die Anzahl der entsprechend zugegebenen Wasserstoffteilchen gemacht.

$\Delta R [\Omega]$

1,5

1,0

0,5

0

Abb. 20

Widerstandsänderung ΔR des
Palladiumfilmes Nr. 10 in Ab-
hängigkeit von der Wasser-
stoffbelegung n .
Meßtemperatur 77 K.

$n [10^{14} \text{ H}_2\text{-Moleküle/cm}^2]$

5

10



Es werden angegeben, $\Delta R_{\max}/R_0$ bzw. $\Delta R_{\min}/R_0$ in %, $n_{R_{\max}}$ bzw. $n_{R_{\min}}$ in 10^{14} Moleküle H_2/cm^2 , $n_{R_{\max}}^+$ bzw. $n_{R_{\min}}^+$ in (H-Atome/Pd-Atome) $\cdot 100$.

Maxima:

Film Nr.	$\Delta R_{\max}/R_0$	$n_{R_{\max}}$	$n_{R_{\max}}^+$
13	3,2	3,5	2,2
12	3,5	5,6	2,5
10	4,0	5,4	2,3
11	2,3	5,9	2,0

Minima:

Film Nr.	$\Delta R_{\min}/R_0$	$n_{R_{\min}}$	$n_{R_{\min}}^+$
13	2,4	6,0	3,7
12	2,6	10,0	4,5
10	3,0	9,2	3,9
11	2,2	8,2	2,7

Die Widerstandsmaxima und besonders die Widerstandsminima der einzelnen Filme liegen nicht bei einheitlichen Belegungen.

Normiert man die Widerstandsänderung und die entsprechende Belegung auf deren Werte am Widerstandsmaximum, so erhält man bei der Auftragung der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_{\max}$ gegen die relative Belegung $n/n_{R_{\max}}$ für alle Filme die in Abb.21 wiedergegebene Kurve. Wegen anfänglicher Adsorption des Meßgases an den Glaswänden der Zuleitungsrohre beginnt die Meßkurve erst bei einer Belegung $n/n_{R_{\max}} = 0,1$.

Bis zu einer Belegung $n/n_{R_{\max}} = 1,2$ besteht zwischen den Widerstands- und den Belegungswerten aller Filme ein parabolischer Zusammenhang. Aus der Darstellung ist weiterhin ersichtlich,

$\Delta R / \Delta R_{\max}$

Abb. 21

Relative Widerstandsänderung $\Delta R / \Delta R_{\max}$
von Palladiumfilmen in Abhängigkeit von der
relativen Wasserstoffbelegung $n / n_{R_{\max}}$.
Meßtemperatur 77 K.



daß das Widerstandsminimum mit einer kleineren als doppelt so großen Wasserstoffmenge erreicht wird, wie sie zur Belegung bis zum Widerstandsmaximum benötigt wird.

Bei der Auftragung der mit der Filmdicke multiplizierten Änderung des spezifischen Widerstandes gegen die Zahl der zugegebenen Wasserstoffteilchen (vergl. 4.1.1.2) erhält man bis zur Belegung $n = 3 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 eine Gerade, wobei die Streuung der Meßpunkte um die Gerade allerdings größer ist als bei den entsprechenden Auftragungen der vorhergehenden Meßtemperaturen. Der aus der Geradensteigung ermittelte Wert für die Streukonstante k beträgt $1,45 \cdot 10^{-27} \Omega \cdot cm^4/Atom H$, und der Wert für $\Delta\rho^+$ wird $0,99\mu\Omega cm/Atom\% H$.

Vergleicht man den zuletzt angegebenen Wert mit den $\Delta\rho^+$ -Werten, welche bei 273 und 178 K erhalten werden, so stellt man fest, daß zugegebene Wasserstoffatome bei 77 K eine kleinere Widerstandsänderung bewirken. Der Vergleich kann allerdings nur ganz grob vorgenommen werden, weil bei 77 K erneut eine unbekannte Wasserstoffmenge infolge der Adsorption des Meßgases an den Glaswänden nicht auf den Film gelangt.

4.3.1.2 Widerstandsänderung beim Belegen der Filme mit Wasserstoff nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums

Wie sich der Filmwiderstand während eines Gasbelegungsschrittes ändert, soll durch Abb.22 veranschaulicht werden. Die Widerstandswerte und die Zeitangaben werden den Schreiberkurven entnommen, welche bei der Belegung von Film Nr. 13 mit Wasserstoff erhalten werden. Gibt man $0,1 \cdot 10^{17}$ Moleküle H_2 auf den Film, so erhält man ein Schreiberdiagramm, das qualitativ der Teilzeichnung a entspricht. Innerhalb von 20 Sekunden vergrößert sich der Filmwiderstand um 0,5 Ohm und wird dann wieder sehr langsam um 0,1 Ohm kleiner. Dieses Widerstandsverhalten gleicht damit dem, welches im ersten Belegungsabschnitt für den Bereich

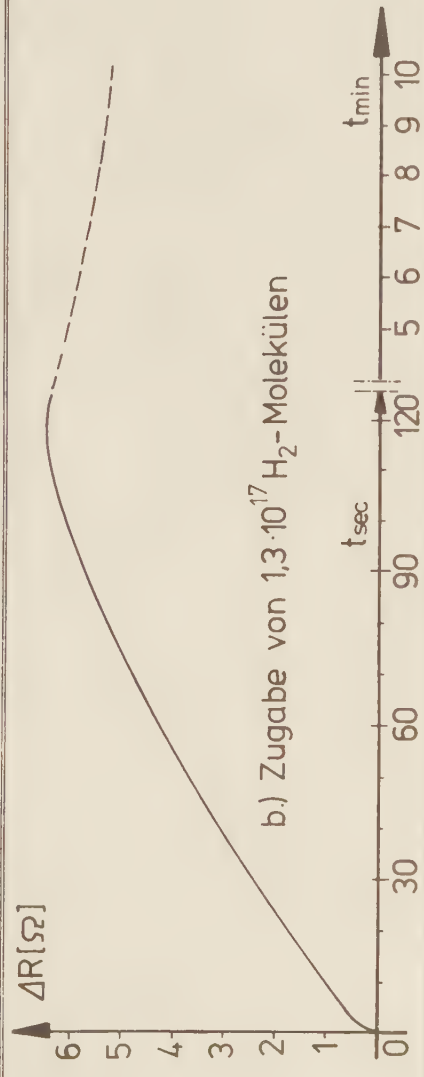
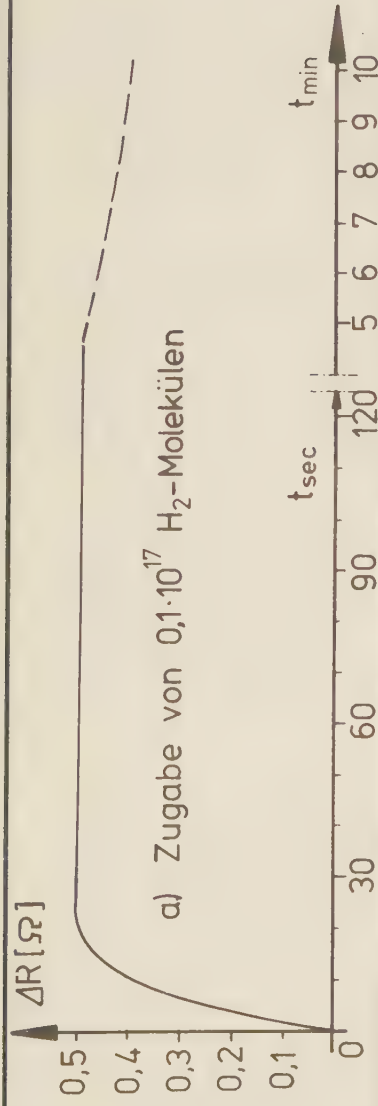


Abb.22 Widerstandsänderung von Palladiumfilm Nr.13 bei der Wasserstoffaufnahme. Meßtemperatur 77K.

des Widerstandsanstieges gefunden wird.

Wenn man anschließend eine dreizehnfach größere Wasserstoffmenge zugibt, erhält man ein Schreiberdiagramm, wie es in Teilzeichnung b aufgezeichnet ist. In den ersten zwei Sekunden vergrößert sich der Filmwiderstand um ungefähr 0,4 Ohm und steigt dann langsamer an, bis nach 120 Sekunden der größte Widerstandswert erreicht wird. Danach findet wieder eine sehr langsame Widerstandsabnahme statt.

Man erkennt aus beiden Beispielen, daß die Geschwindigkeit der Widerstandszunahme bei der großen Gaszugabe größer ist als bei der kleinen, weil bei der großen Zugabe sich für kurze Zeit ein größerer Wasserstoffgasdruck über dem Film ausbildet. Der in Teilzeichnung b erkennbare Sachverhalt, daß sich nach zwei Sekunden die Geschwindigkeit der Widerstandszunahme augenblicklich verringert, erhärtet außerdem die Vorstellung, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme durch die Anzahl bestimmter Filmoberflächenplätze vorgegeben ist, wobei außerdem noch der Durchtritt von Wasserstoffatomen ins Filminnere zu berücksichtigen ist. Solche Unterschiede im Widerstandsverhalten, bei der Zugabe von kleinen bzw. großen Wasserstoffmengen, werden in ähnlicher Weise auch bei der Belegung der anderen Filme beobachtet. Weiterreichende Schlußfolgerungen lassen sich daraus nicht ableiten, weil die Zugabengröße kaum verändert wird.

Die Belegungsabhängigkeit des Filmwiderstandes ist für Film Nr. 10 in Abb.23 wiedergegeben. Hier ist die gemessene Widerstandsänderung ΔR als Funktion der Belegung n^+ , der hundertfachen Anzahl der zugegebenen Wasserstoffatome dividiert durch die Anzahl der den Film bildenden Palladiumatome, aufgetragen. Nach dem Widerstandsminimum steigt der Widerstand kontinuierlich an, wobei der Widerstandsanstieg in dem kleinen Belegungsbereich bis $n_a^+ = 13$ besonders bemerkenswert ist. Ab einer Belegung $n^+ = 60$ wird die Widerstandszunahme mit größer werdender Belegung immer kleiner, so daß sich bei der Belegung $n_p^+ = 65$ ein

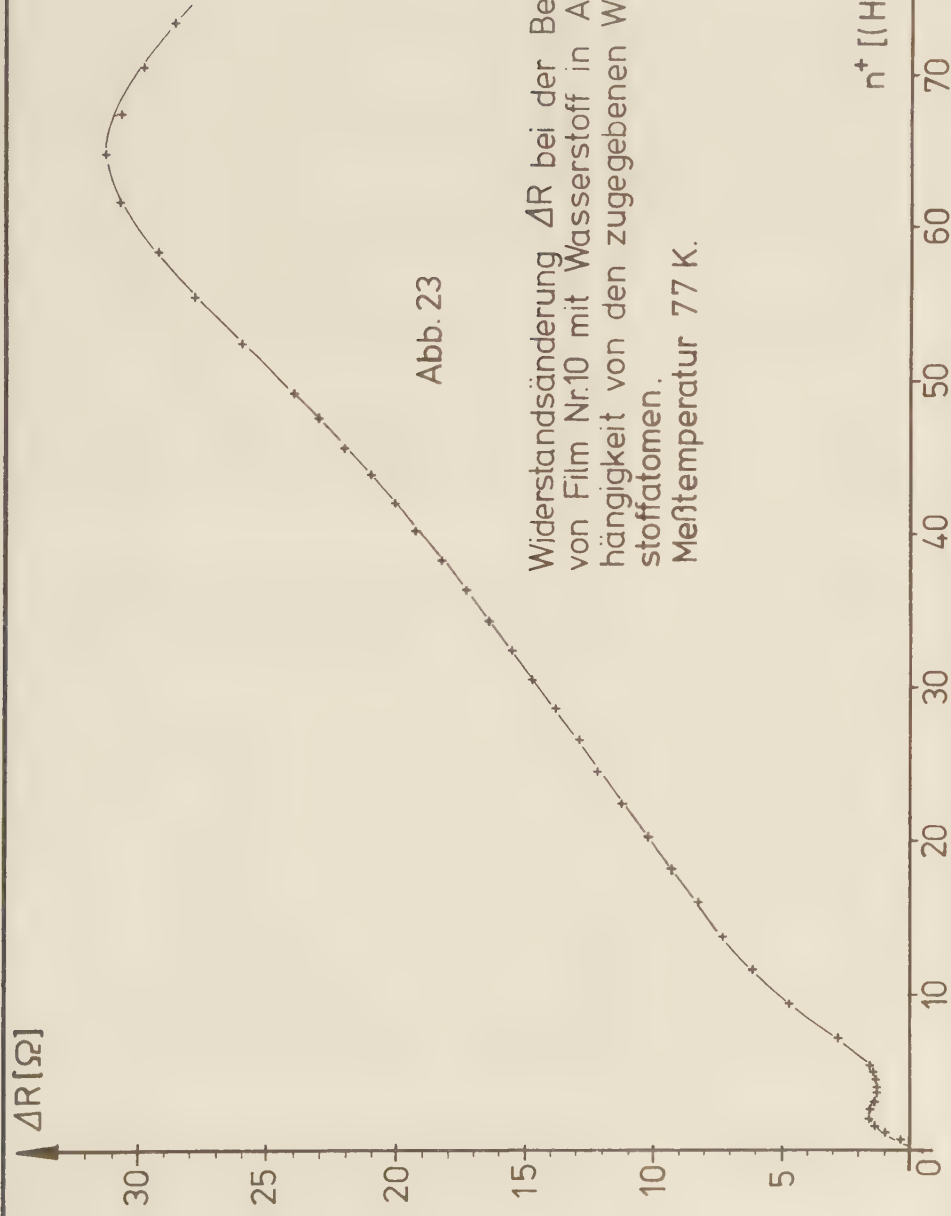


Abb. 23

Widerstandsänderung ΔR bei der Belegung von Film Nr.10 mit Wasserstoff in Abhängigkeit von den zugegebenen Wasserstoffatomen.
 Meßtemperatur 77 K.

Widerstandsmaximum ausbildet. Anschließend nehmen die gemessenen Widerstandswerte wieder ab.

Erwähnt muß in diesem Zusammenhang werden, daß im mittleren Kurvenabschnitt, ab $n^+ = 40$, die Widerstandsänderung nicht mehr linear mit der Belegung einhergeht, und die Kurve nach oben abbiegt. Die wahrscheinliche Ursache hierfür ist, daß nach erfolgter Gaszugabe das Absorptionsgleichgewicht nicht abgewartet wird, obwohl alle Gaszugaben in aufeinanderfolgenden Leitabständen von mindestens 35 Minuten Dauer gemacht werden. Die übrigen Filme zeigen eine ähnliche Belegungsabhängigkeit des elektrischen Widerstandes.

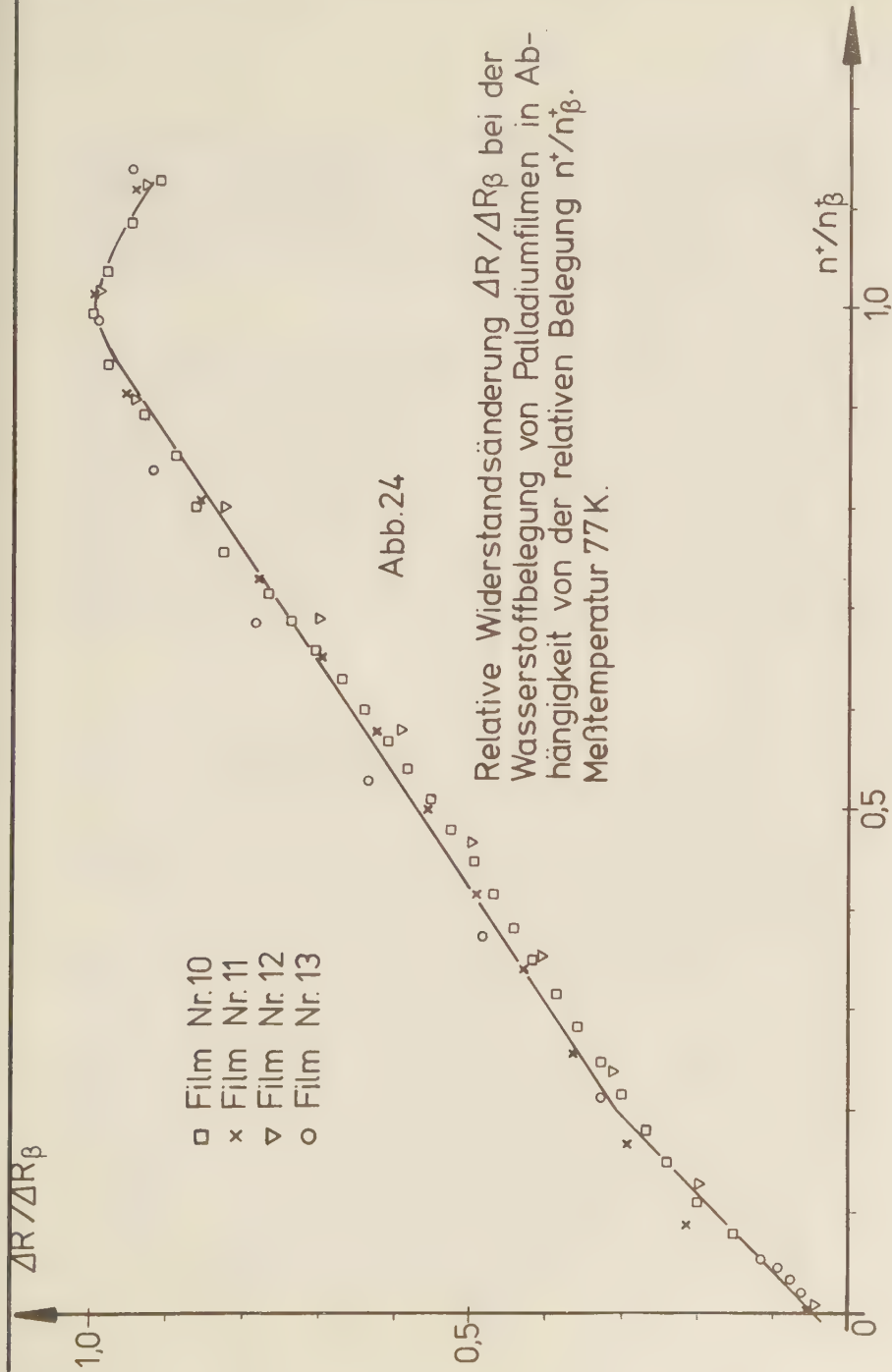
Nun werden für alle Filme die Belegungen n_α^+ , bei denen die Widerstandskurven einen leichten Knick aufweisen, und die Belegungen n_β^+ , bei denen das große Widerstandsmaximum auftritt, angegeben.

Zusätzlich werden die Werte für die maximalen Widerstandsänderungen $\Delta R_\beta / R_0$ in % und die Anzahl der Wasserstoffteilchen n_β , welche man zur Belegung bis zum Widerstandsmaximum benötigt, in 10^{17} Moleküle H_2 in die Übersicht aufgenommen.

Film Nr.	n_α^+	n_β^+	n_β	$\Delta R_\beta / R_0$
13	16	68	9,4	62
12	14	67	12,6	81
10	13	65	13,1	75
11	12	66	16,9	67

Als wichtigstes Ergebnis soll festgehalten werden, daß, obwohl den Filmen unterschiedlich große Wasserstoffmengen zugegeben werden müssen, für alle Filme die Belegungen n_β^+ am Widerstandsmaximum gut übereinstimmen.

Die gemessene Widerstandsänderung ΔR und die Belegung n^+ werden gewohnthermaßen auf deren Werte bei diesem Widerstandsmaximum



normiert. Stellt man nun die relative Widerstandsänderung

$\Delta R / \Delta R_{\beta}$ als Funktion der relativen Belegung n^+ / n_{β}^+ graphisch dar, erhält man für alle Filme einen durchschnittlichen Widerstandsverlauf, wie er in Abb.24 aufgezeigt wird. Bei einer durchschnittlichen Belegung $n^+ / n_{\beta}^+ = 0,2$ weist der Widerstandsverlauf einen leichten Knick auf.

Es wird nochmals hervorgehoben, daß aus meßtechnischen Gründen der Zeitraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gaszugaben oftmals nicht so lange ausgedehnt werden kann, bis sich zwischen dem Wasserstoff im Film und in der Gasphase ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat. Gleichzeitig ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme durch die einzelnen Filme nicht einheitlich groß, weil es ja sicherlich geringe Unterschiede in deren Struktur gibt. In Anbetracht dieser Tatsachen liegen die Meßpunkte zufriedenstellend gut auf der eingezeichneten Widerstandskurve.

4.3.2.1 Sorptionswärmen beim Belegen der Filme bis unmittelbar nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums

Wird eine Wasserstoffmenge bestehend aus ungefähr $0,1 \cdot 10^{17}$ Moleküle H_2 auf einen Palladiumfilm gegeben, steigt die Temperatur der Kalorimeterkugel wegen der freiwerdenden Sorptionswärme innerhalb der ersten 10 Sekunden um ungefähr $1 \cdot 10^{-3}$ K an (vergl. auch 4.1.2). Anschließend kühlt sich die Kalorimeterkugel wieder ab und erreicht zwei bis drei Minuten später die Ausgangstemperatur wieder. Die Abkühlung der Kalorimeterkugel nach der Gaszugabe erfolgt immer mit einer 15 bis 20 % kleineren Geschwindigkeit als die Abkühlung nach der Erwärmung durch elektrische Heizung. Das bedeutet, daß zumindest während der Abkühlungsdauer am Palladiumfilm noch fortwährend Wärme erzeugt wird.

Die Ermittlung der Abkühlungsgeschwindigkeit ist bei dieser Meßtemperatur zu fehlerhaft, als daß man eine möglicherweise be-

stehende Abhängigkeit von der Gasbelegung feststellen könnte. Im Gegensatz zu dem bei den Meßtemperaturen 273 und 178 K beobachteten Verhalten, gibt es hier keinen bestimmten Gasbelegungsschritt, nach welchem sich die Kalorimeterkugel bei einer Gaszugabe erwärmt und anschließend nicht mehr abkühlt.

Die in mehreren Gasbelegungsschritten an Film Nr. 10 gemessenen Sorptionswärmen sind in Abb.25 als Funktion der Wasserstoffbelegung des Filmes dargestellt. Der Verlauf der Sorptionswärme dürfte durch die ausgezogene Kurve richtig angegeben sein. Bei den herausgefallenen Meßpunkten wird es sich um Streuungen, und nicht um die Ausbildung von Stufen handeln.

Genauere Aussagen über den Sorptionswärmeverlauf lassen sich erst machen, wenn man die Sorptionswärmen aller Filme in Abhängigkeit von der relativen Belegung n/n_{Rmax} miteinander vergleicht. Diese sind in Abb.26 wiedergegeben. In die Abbildung sind mit den Filmen Nr. 14 und 15 die Meßpunkte zweier weiterer Versuche aufgenommen, die im Gegensatz zu den an den restlichen vier Filmen vorgenommenen Untersuchungen nicht vollständig durchgeführt werden konnten.

weil bei den ersten beiden Gaszugaben ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs an den Glaswänden der Zuleitungsrohre adsorbiert wird, findet man für diese Gaszugaben erwartungsgemäß einen zu kleinen Sorptionswärmewert. Der Übersichtlichkeit wegen werden in Abb.26 die entsprechenden Sorptionswärmemeßpunkte nicht mit eingezeichnet, und somit beginnt die Übersicht der Meßpunkte erst bei einer relativen Belegung $n/n_{Rmax} = 0,35$.

Der bildliche Vergleich zeigt eindeutig, daß es keinen Sorptionswärmeverlauf gibt, der die an allen Filmen gemessenen Sorptionswärmewerte in Abhängigkeit von der Wasserstoffbelegung auch nur annähernd richtig wiedergibt. Auf die Angabe einer allgemein gültigen Schwerpunktskurve muß deshalb verzichtet werden.

Wenn auch keine Zweifel darüber bestehen, daß, wegen der Luftdruckabhängigkeit des Stickstoffsiedepunktes und der länger an-

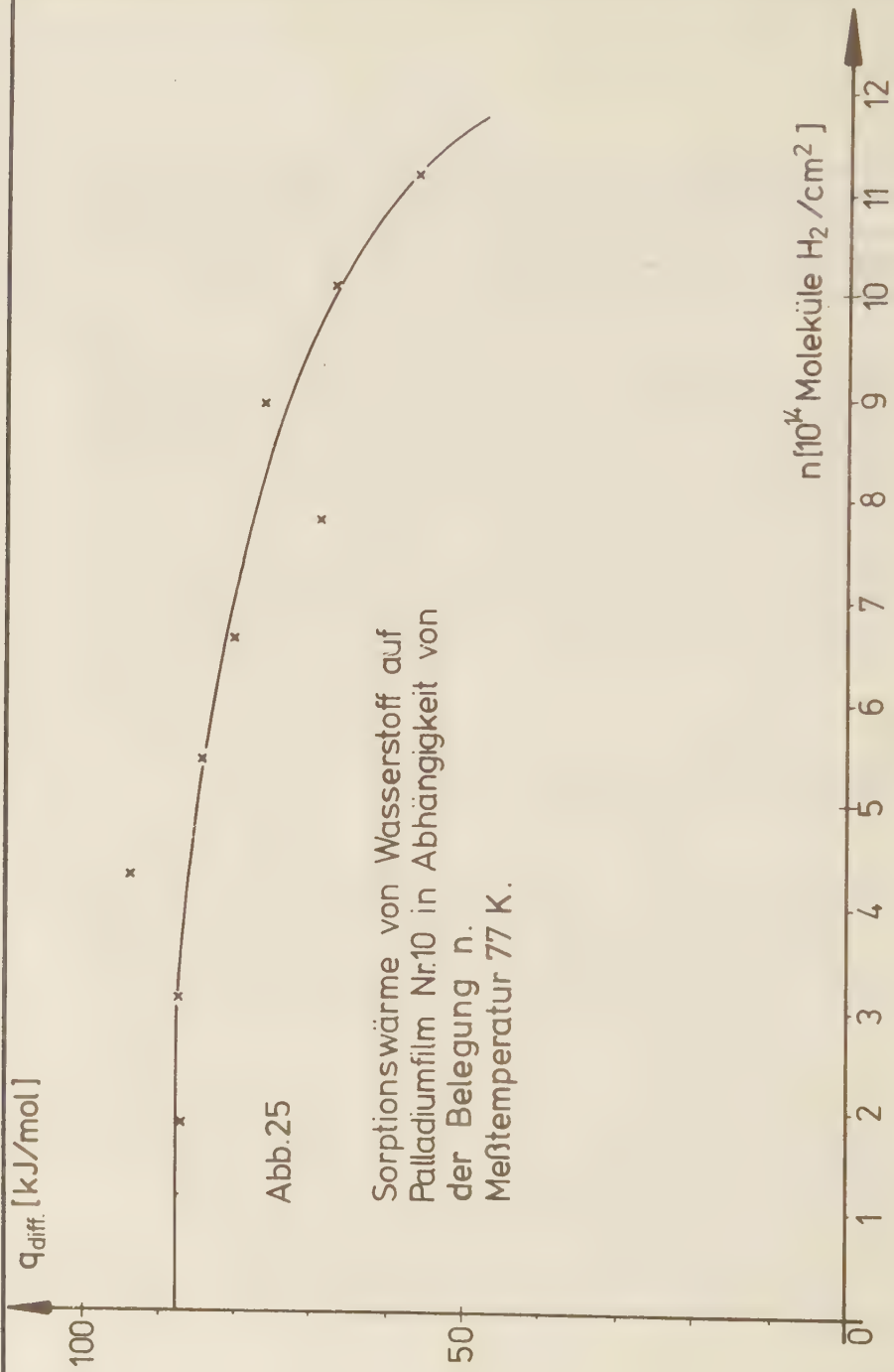


Abb.25

Sorptionswärme von Wasserstoff auf Palladiumfilm Nr.10 in Abhängigkeit von der Belegung n .
Mess­temperatur 77 K.

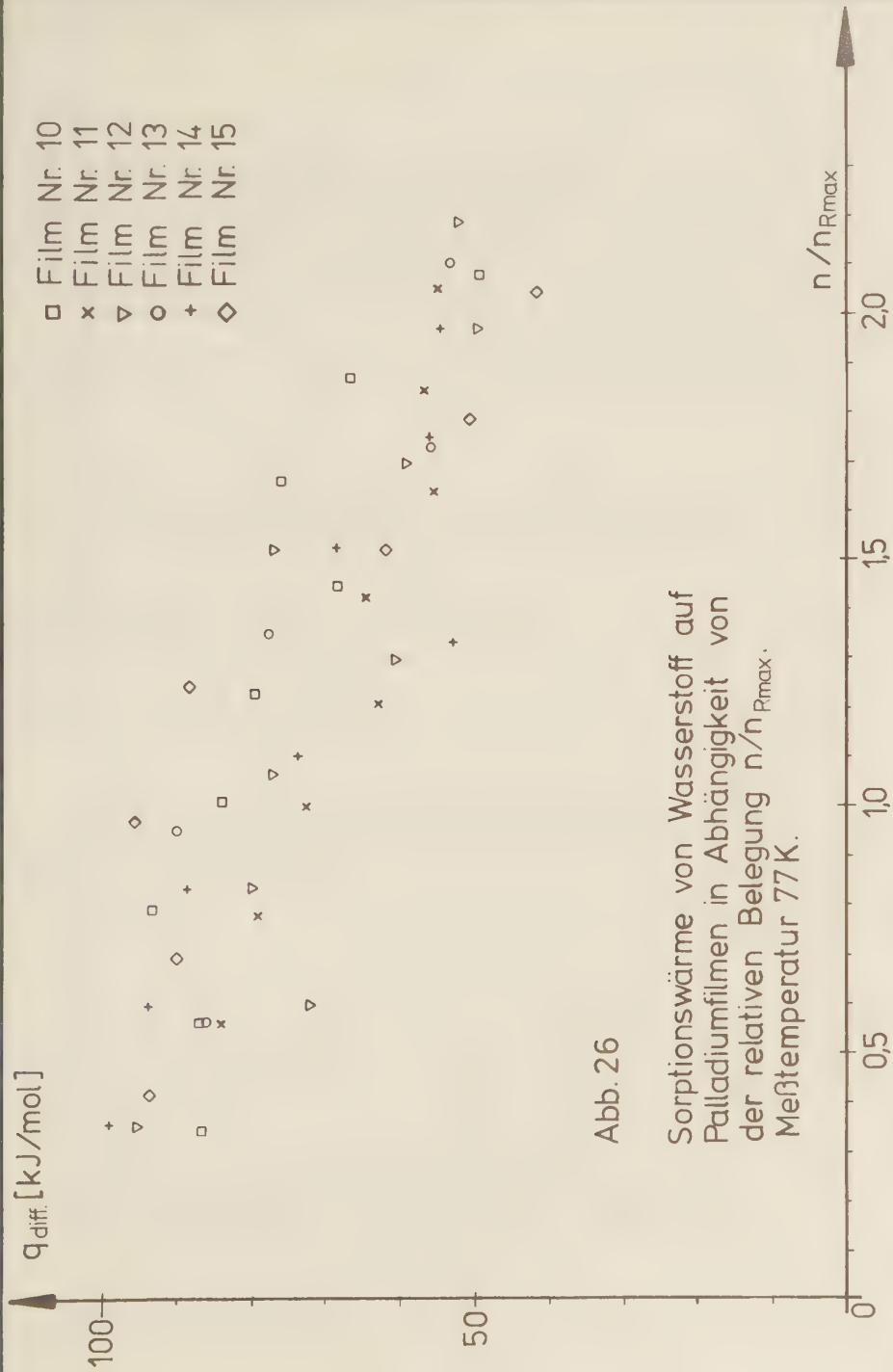


Abb. 26

Sorptionswärme von Wasserstoff auf Palladiumfilmen in Abhängigkeit von der relativen Belegung n/n_{Rmax} . Meßtemperatur 77 K.

dauernden Wärmeentwicklung, bei einer Gaszugabe der Meßfehler manchmal beträchtlich sein kann, so muß man doch versuchen, eine Ursache für das obige Ergebnis zu finden. Am System Nickel/Wasserstoff nämlich wurden unter denselben Meßbedingungen keine derartigen Schwankungen in den Meßergebnissen erhalten (13). Beim System Palladium/Wasserstoff ist es in diesem Fall nahe-liegend, eine bei den einzelnen Filmen unterschiedliche, zusätz-liche Absorption des Wasserstoffs im Filminnern in Betracht zu ziehen.

4.3.2.2 Sorptionswärme beim Belegen der Filme mit Wasserstoff nach dem Auftreten eines Widerstandsminimums

Wie im Widerstandsverhalten eines Filmes (vergl. 4.3.1.2) so sind auch im Temperaturverhalten der Kalorimeterkugel Unter-schiede beobachtbar, wenn kleine oder große Gasbelegungsschritte gewählt werden. Dies soll durch Abb. 27 deutlich gemacht werden. Die Beispiele sind den für Film Nr. 13 erhaltenen Temperaturdia-grammen entnommen.

In Beispiel a ist das Temperaturdiagramm dargestellt, welches bei der Zugabe von $1 \cdot 10^{16}$ Molekülen H_2 erhalten wird. Das Widerstandsthermometer zeigt nach 12 Sekunden eine maximale Tem-peraturerhöhung der Kalorimeterkugel von $5,9 \cdot 10^{-4}$ K an. An-schließend kühlt das Kalorimeter wieder ab und erreicht nach ungefähr 180 Sekunden die Ausgangstemperatur wieder.

Gibt man im darauffolgenden Gasbelegungsschritt die dreizehn-fache Teilchenzahl zu, so erhält man das in Beispiel b wiederge-gene Temperaturdiagramm. Hier verläuft der Temperaturanstieg nach ungefähr 15 Sekunden weniger steil als in Beispiel a. Das Kalorimeter erreicht nach 80 Sekunden eine Maximaltemperatur, welche um $16,5 \cdot 10^{-4}$ K höher als die Ausgangstemperatur liegt, und beginnt 10 Sekunden später mit dem Abkühlungsvorgang, wel-cher nach 130 Sekunden ebenso schnell verläuft wie der des Bei-

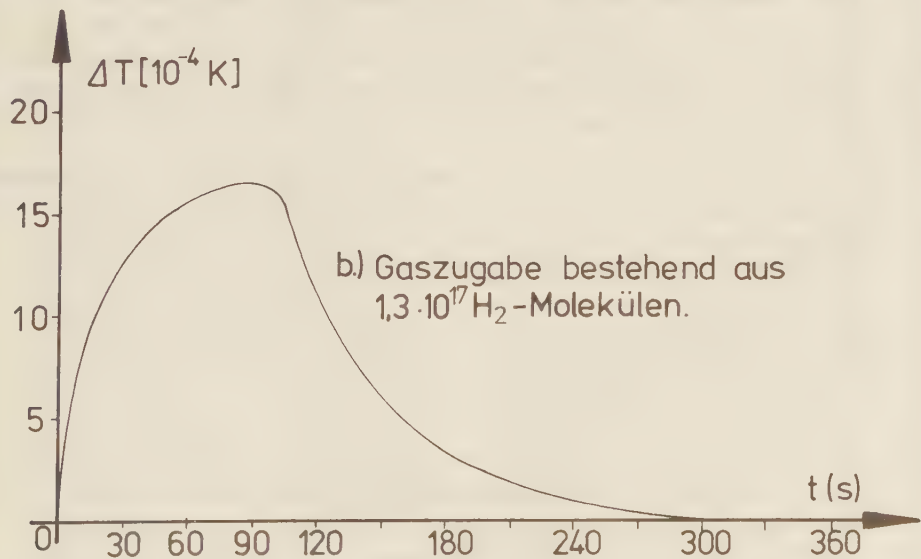
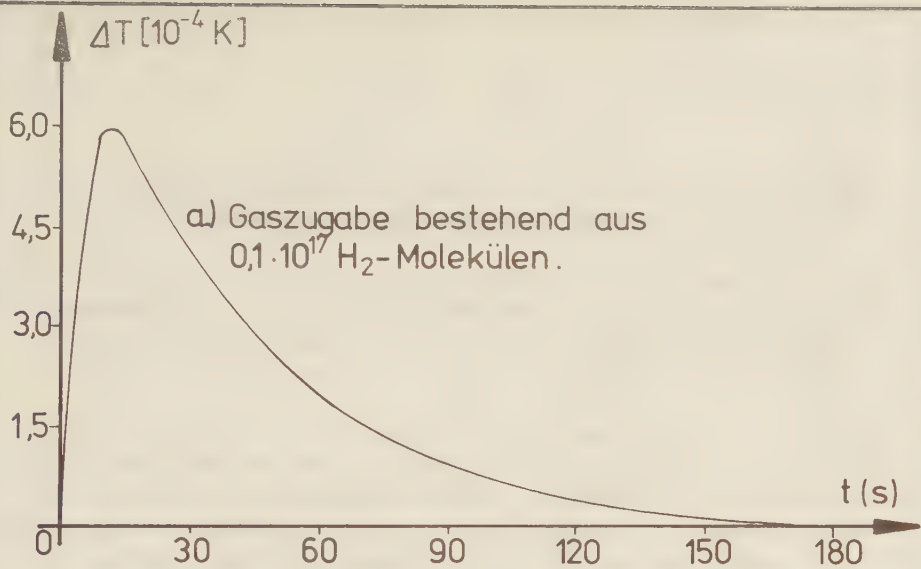


Abb. 27

Temperaturdiagramme, die an Film Nr.13 bei der Wasserstoffbelegung nach dem Widerstandsminimum aufgezeichnet werden.

Meßtemperatur 77 K.

spiels a. Das Kalorimeter erreicht 320 Sekunden nach dem Zeitpunkt der Gaszugabe die Ausgangstemperatur wieder.

Der lang andauernde Temperaturanstieg des zweiten Beispiels deutet ebenfalls an, daß die Geschwindigkeit des Sorptionsvorganges durch Vorgänge auf und in der Filmoberfläche bestimmt wird.

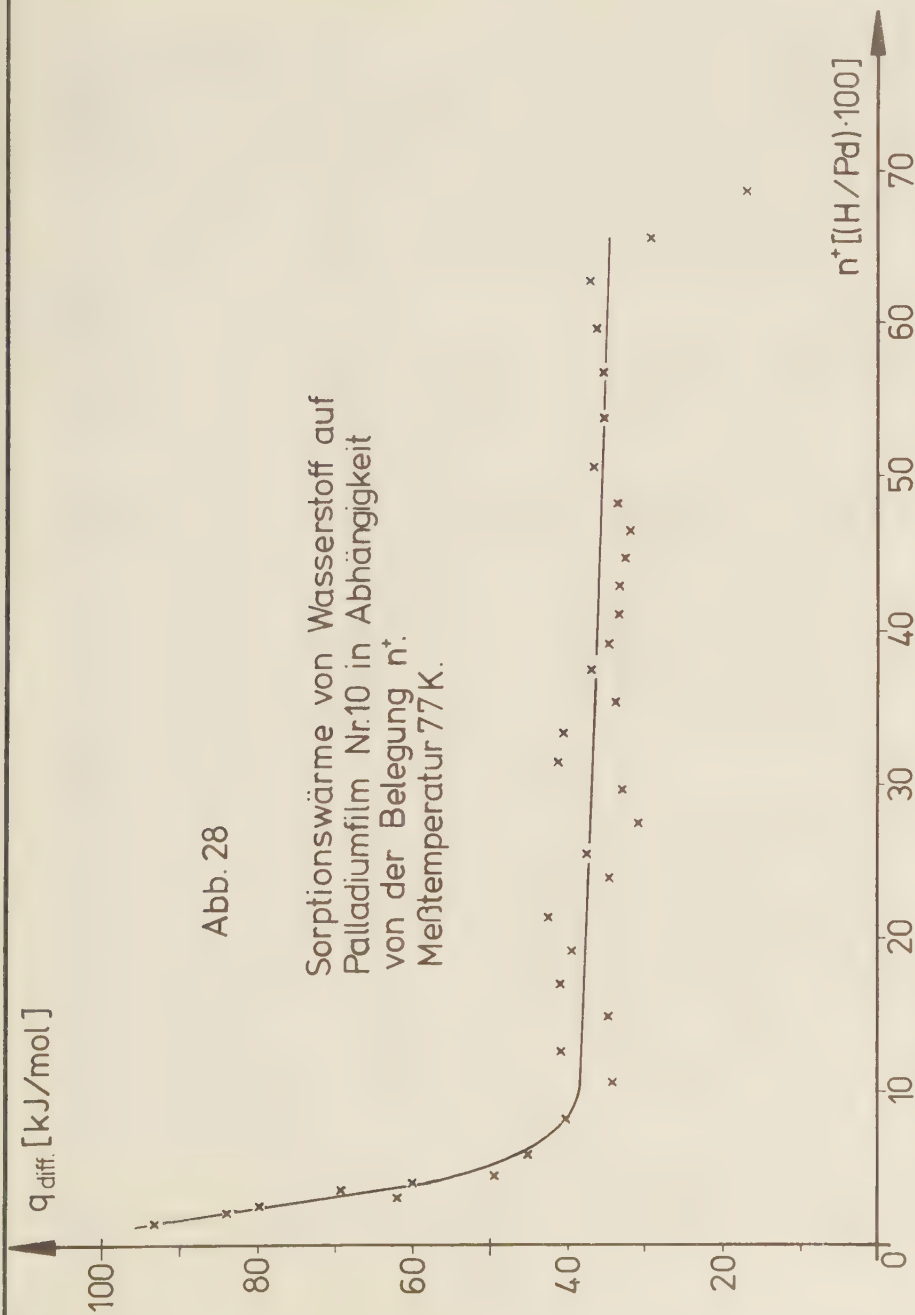
Der weitere Sorptionswärmeverlauf, wie er an Film Nr. 10 gemessen wird, ist in Abb.28 dargestellt. Bis zur Belegung $n^+ = 11$, in einem Belegungsbereich, welcher größtenteils im vorigen Abschnitt behandelt wurde, fällt die Sorptionswärmekurve sehr steil ab. Anschließend werden die gemessenen Sorptionswärmewerte nur sehr langsam kleiner. In dem Belegungsbereich, der von der Belegung n_α^+ beim Knickpunkt der Widerstandskurve bis zur Belegung n_β^+ des Widerstandsmaximums reicht (siehe Abb.23), sinkt die gemessene Sorptionswärme allmählich von 39 auf 35 kJ/mol ab.

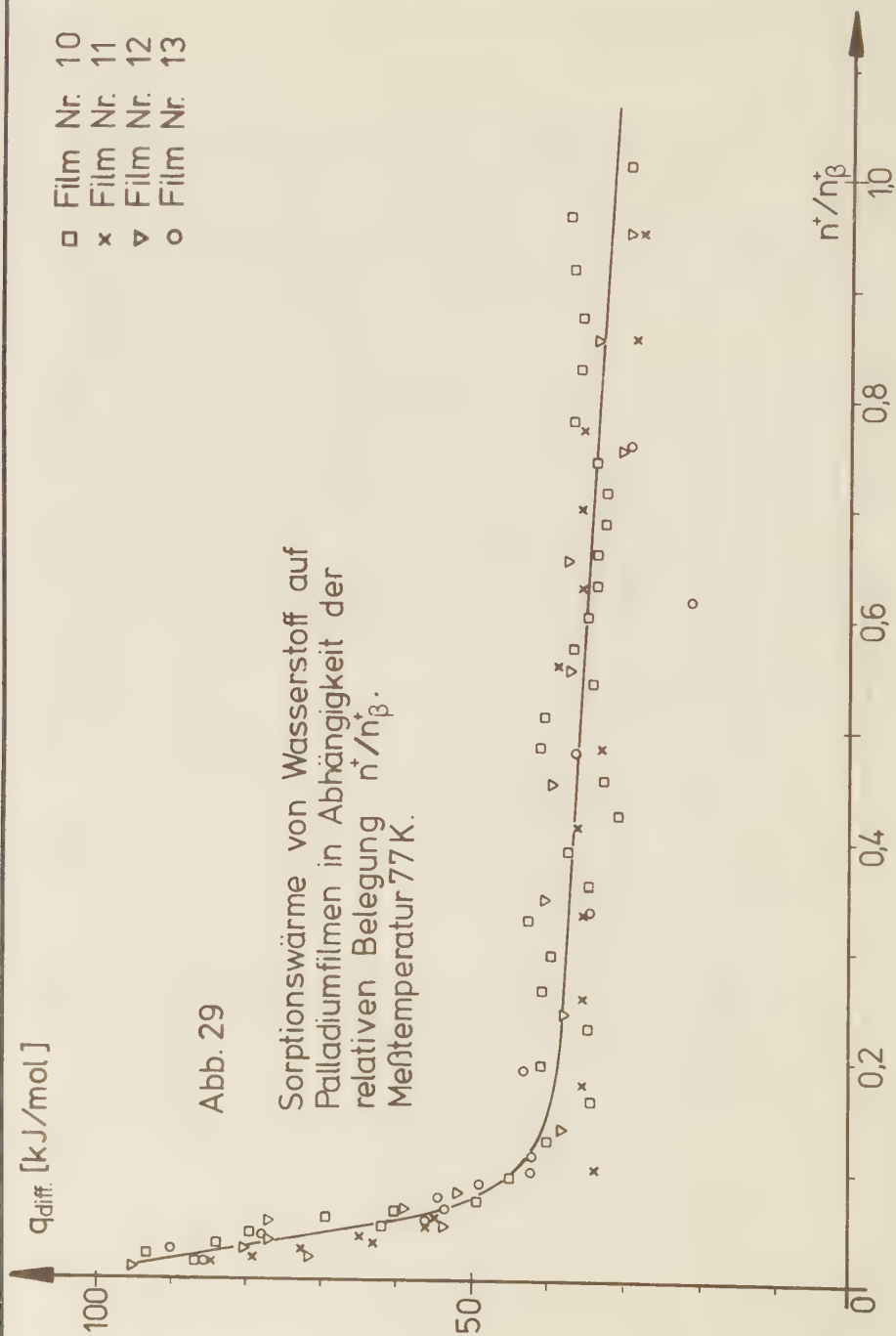
Zum Vergleich mit den Sorptionswärmewerten, welche an den anderen Filmen erhalten werden, werden die Sorptionswärmewerte aller Filme in Abhängigkeit von der relativen Belegung n^+/n_β^+ aufgetragen. Diese Auftragung wird in Abb.29 vorgenommen. Daraus ist zu ersehen, daß von einer relativen Belegung $n^+/n_\beta^+ = 0,2$ an der Sorptionswärmeverlauf bei allen Filmen derselbe ist. Die Sorptionswärmewerte sinken gleichmäßig langsam von 38 kJ/mol auf 31 kJ/mol bei der Belegung $n^+/n_\beta^+ = 1$ ab.

Die Streubreite der Meßpunkte, welche nicht auf der eingezeichneten Sorptionswärmeschwerpunktskurve liegen, ist allerdings recht groß und beträgt ungefähr 8 kJ/mol. Diese Unterschiede bei den einzelnen Meßversuchen lassen sich vermutlich durch die unterschiedlichen Abkühlungskonstanten der Kalorimeter und die von der Filmstruktur abhängigen, unterschiedlichen Absorptionsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs erklären.

Abb. 28

Sorptionswärme von Wasserstoff auf
Palladiumfilm Nr.10 in Abhängigkeit
von der Belegung n^+ .
Meßtemperatur 77 K.





4.3.3 Druckmessung

Wie bei den anderen Meßtemperaturen, so wird auch hier nach jedem Gasbelegungsschritt der sich über dem Film befindliche Wasserstoffgasdruck gemessen. Der gemessene Druck ändert sich bei allen Filmen mit zunehmender Zahl der Gasbelegungsschritte in derselben Weise, so daß es ausreichend ist, die bei der Belegung eines Filmes erhaltenen Druckmeßwerte vorzustellen.

In Abb.30 sind für Film Nr. 12 die Wasserstoffgasdrücke P in Abhängigkeit von der zugegebenen Zahl n der Wasserstoffmoleküle aufgetragen. Zusätzlich ist in diese Abbildung als Bezugsgröße der Verlauf der Widerstandsänderung eingezeichnet.

Anfänglich werden die gemessenen Drücke mit jedem Belegungsschritt bis über die Belegung hinaus, bei welcher das Widerstandsminimum auftritt, ziemlich schnell größer. Sobald näherungsweise die Belegung erreicht ist, bei welcher die Widerstandskurve einen Knick aufweist, nehmen die Druckwerte mit zunehmender Belegung kaum merklich zu. In diesem Belegungsbereich, welcher bis zur Belegung des großen Widerstandsmaximums reicht, steigt der Druck nur von 2,2 auf $2,9 \cdot 10^{-8}$ Torr an. Aber schon mit dem nächsten Gasbelegungsschritt wird der Druck um das Siebenfache größer.

Der gemessene Druckverlauf hat eine große Ähnlichkeit mit den von anderen Autoren am Palladium/Wasserstoff-System bei höheren Drücken und Temperaturen gemessenen Absorptionsisothermen (19). Weil im Vergleich dazu die gemessenen Druckwerte im Mittelteil der Kurve keinen exakt gleichbleibenden Wert annehmen, muß man in Betracht ziehen, daß in der vorliegenden Arbeit aus meßtechnischen Gründen die Einstellung eines Gleichgewichtsdruckes nicht völlig abgewartet werden konnte. Wie in 4.3.1.2 schon erwähnt wurde, ist dies aus dem Verlauf der Widerstandskurve ebenfalls ersichtlich.

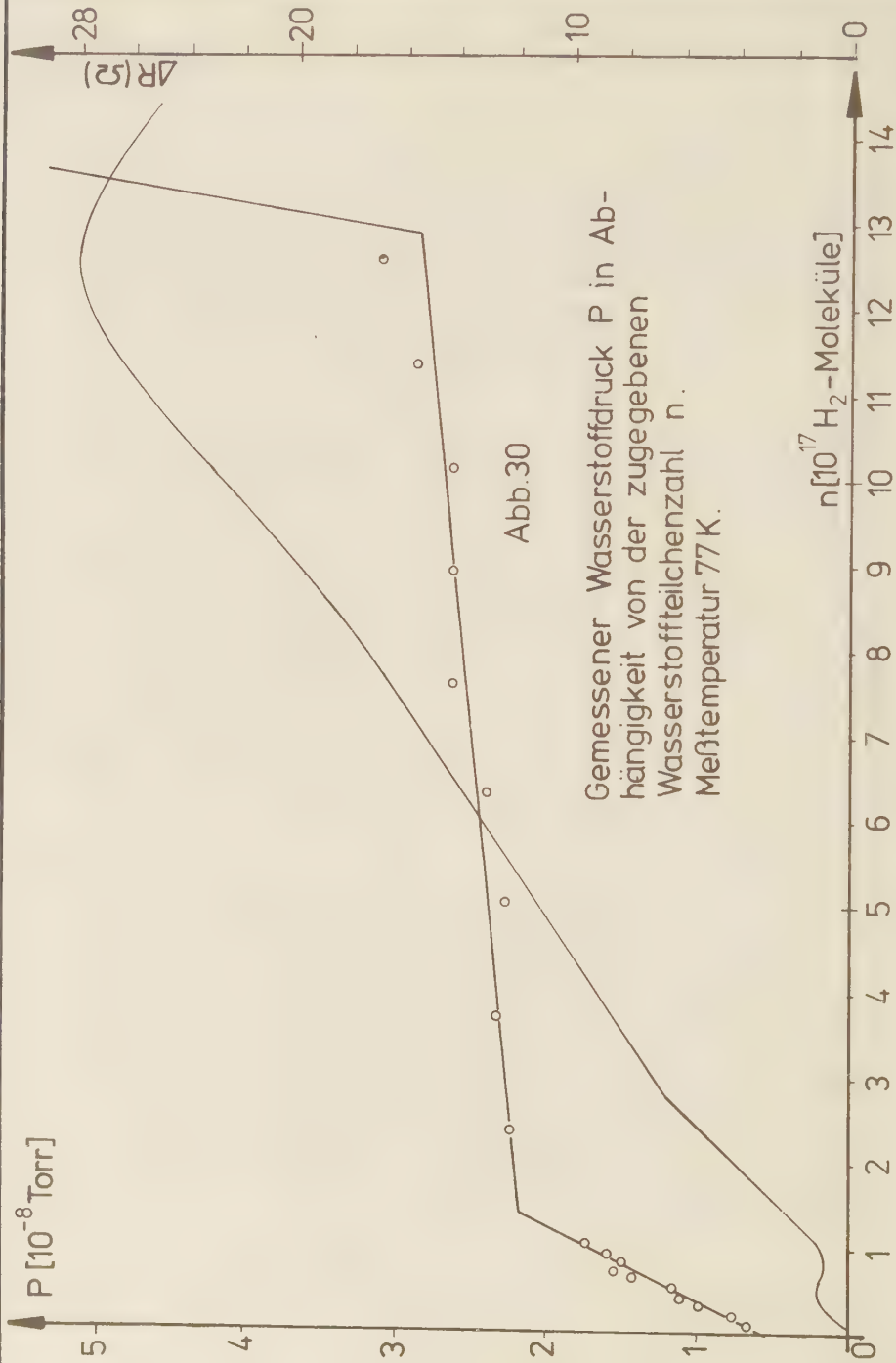


Abb. 30

Gemessener Wasserstoffdruck P in Abhängigkeit von der zugegebenen Wasserstoffteilchenzahl n . Meßtemperatur 77 K.

5. Literaturhinweise, die hinsichtlich einer Deutung der Meßergebnisse gegeben werden

5.1 Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche einer Palladiumprobe

Palladium wird als hochaktives Katalysatormaterial vielseitig in Hydrierungsreaktionen eingesetzt. Kenntnisse über Prozesse, welche auf einer Palladiumoberfläche ablaufen, sind daher von großem Allgemeininteresse. Trotzdem liegen über die Adsorption von Wasserstoff auf Palladium bei weitem nicht so viele Untersuchungen vor, wie z.B. über die Adsorption von Wasserstoff auf Eisen oder Nickel. Der wahrscheinliche Grund hierfür besteht in der Tatsache, daß, wegen der besonderen Eigenschaften des Palladiummetalls, Untersuchungen der Adsorption von Wasserstoff auf Palladium durch eine gleichzeitig beobachtbare Absorption von Wasserstoff im Metallinnern wesentlich erschwert werden können.

Es gibt keine direkte Meßmethode, die es gestattet, sowohl adsorbierten als auch absorbierten Wasserstoff nebeneinander nachzuweisen und mengenmäßig zu erfassen. Der Adsorptionsvorgang sowie auch der Absorptionsvorgang sind als Gleichgewichtsreaktionen zu betrachten, die so lange ablaufen, bis sich zwischen dem auf der Oberfläche adsorbierten bzw. dem im Volumen absorbierten Wasserstoff und dem Wasserstoff in der Gasphase jeweils ein stationärer Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Man wird also versuchen, durch Variation des Wasserstoffdruckes und der Meßtemperatur zu erreichen, daß das Ausmaß des Absorptionsvorganges gegenüber dem des Adsorptionsvorganges vernachlässigbar gering bleibt.

In den Arbeiten, die im folgenden zitiert werden sollen, wurden die Palladiumproben vom 10^{-10} Torr Druckbereich ausgehend mit Wasserstoff belegt. Die Meßtemperaturen betrugen 273 K und mehr.

Eine inhaltsreiche Arbeit wurde von Conrad, Ertl und Latta (20)

vorgelegt. In ihr werden LEBD-Untersuchungen, Messungen des Elektronenaustrittspotentials und Spektren der Wärmedesorption von Wasserstoff beschrieben. Die Autoren benutzten für ihre Untersuchungen Palladiumeinkristalle. Sie konnten beobachten, daß die Absorption von Wasserstoff keine Auswirkungen auf das Elektronenaustrittspotential hat. Weil die Menge des adsorbierten Wasserstoffs nicht direkt bestimmt werden konnte, ermittelten sie bei mehreren, nahe beieinander liegenden Temperaturen die Änderung des Elektronenaustrittspotentials als Funktion des Wasserstoffgleichgewichtsdruckes. Aus den so erhaltenen Adsorptionsisothermen war es möglich, nach der Clausius-Clapeyronschen Beziehung Werte für die isostere Adsorptionswärme zu berechnen. Da die gemessene Austrittspotentialsänderung nur bei kleinen Gasbelegungen der adsorbierten Wasserstoffmenge proportional ist, können Adsorptionswärmewerte auf diese Weise zwar über den gesamten Belegungsbereich bestimmt werden, jedoch ist die Zuordnung einer entsprechenden Belegung nur ungenau zu bewerkstelligen. Obige Autoren geben für die Adsorption von Wasserstoff auf einer (110)-Palladiumoberfläche einen Adsorptionswärmewert von 102 kJ/mol an, und für eine (111)-Oberfläche einen Wert von 87 kJ/mol. Die maximale Änderung des Elektronenaustrittspotentials einer (110)-Palladiumoberfläche beträgt in ihren Untersuchungen bei der Wasserstoffbelegung 360 mV, während sie für die (111)-Oberfläche nur eine Änderung von 180 mV erhalten. Die Desorptionsspektren derselben Autoren weisen für beide Oberflächenorientierungen der Einkristalle ein Druckmaximum auf, das deutlich ausgebildet ist und bei 360 bis 370 K auftritt. Sie berichten weiterhin, daß die Wasserstoffdesorption nach einer Reaktion zweiter Ordnung erfolgt. Aus dem Desorptionsspektrum ermitteln sie für die Aktivierungsenergie der Desorption des Wasserstoffs von einer (110)-Oberfläche einen Wert von 96 kJ/mol. Der Vergleich mit dem gefundenen Adsorptionswärmewert von 102 kJ/mol läßt die Schlußfolgerung zu, daß der Adsorptionsvorgang keine Aktivierungsenergie benötigt.

Aldag und Schmidt (21) nahmen Desorptionsuntersuchungen nach der Heizdrahtmethode vor. Sie finden zwei Oberflächenzustände

des adsorbierten Wasserstoffs, für dessen Desorption eine Aktivierungsenergie von 92 bzw. 105 kJ/mol aufgebracht werden muß. Da die Oberfläche eines Palladiumdrahtes polykristallin ist, entspricht das Auftreten verschiedener Zustände des auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffs den gehegten Erwartungen. Die von Aldag und Schmidt gefundenen Desorptionsaktivierungsenergien haben annähernd dieselben Zahlenwerte, wie die von Conrad, Ertl und Latta für die Adsorption von Wasserstoff auf Pd-(111)- bzw. (110)-Einkristalloberflächen angegebenen Adsorptionswärmewerte.

Duß und Lisowski (22) führten an aufgedampften 2000 Å dicken Palladiumfilmen Untersuchungen durch, indem sie die bei der Wasserstoffbelegung der Filme auftretende Änderung des Elektronenaustrittspotentials registrierten und obendrein Desorptionsspektren aufnahmen. Aus ihrer Arbeit geht hervor, daß das Elektronenaustrittspotential nur bis zu einem Fünftel der Monoschichtbelegung linear mit der zugegebenen Wasserstoffteilchenzahl anwächst, und daß der maximale Wert für die Änderung des Elektronenaustrittspotentials bei 348 K, im 10^{-3} Torr Druckbereich, 220 mV beträgt. Duß und Lisowski zeigen, daß der nicht lineare Verlauf der Austrittspotentialänderung gut beschrieben werden kann, wenn in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit des Dipolmoments vom Bedeckungsgrad eines Filmes angenommen wird. Aus dem Desorptionsspektrum, welches bei 372 K ein Druckmaximum aufweist, ermitteln sie einen Wert von 88 kJ/mol für die Aktivierungsenergie der Desorption.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß diese sehr dicken Palladiumfilme offensichtlich eine einheitliche Pd-(111)-Oberflächenstruktur besitzen. Bei der Wasserstoffadsorption baut sich auf der Filmoberfläche eine Dipolschicht auf, in der die adsorbierten Wasserstoffatome eine negative Ladung tragen. Das Dipolmoment eines Adsorptionskomplexes wird durch zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen wirksame Wechselwirkungen beeinflusst. Mit der deshalb auftretenden Dipolmomentänderung sollte

eine Änderung der Adsorptionswärme einhergehen, da sich nach Eley (23) Werte für die Adsorptionswärme ausrechnen lassen, wenn die Größe des Adsorptionskomplexdipolmomentes bekannt ist.

Die bisher aufgezeigten Einzelheiten lassen folgende Aussagen über den Adsorptionsvorgang zu. Ein vollständiger Adsorptionswärmeverlauf ist weitgehend unbekannt, die Adsorption verläuft bei kleinen Adsorbatkonzentrationen ohne eine merkliche Aktivierungsenergie, und die anfänglichen Adsorptionswärmewerte liegen, je nach den Oberflächeneigenschaften der Palladiumproben, zwischen 87 und 105 kJ/mol.

5.2 Übergang von der Adsorption zur Absorption

Aus den in 5.1 genannten Untersuchungen ist teilweise ersichtlich, daß, abhängig von der Oberflächenstruktur und der inneren Beschaffenheit der Palladiumprobe, der überwiegende Teil des zugegebenen Wasserstoffs auf der Oberfläche adsorbiert wird, daß aber ein geringer Teil des Wasserstoffs in die Palladiumprobe eindringt und sich vermutlich in der Oberflächenschicht des Palladiumgitters anreichert. Experimentell gestützte Hinweise, welche diesen Tatbestand verdeutlichen sollen, werden in diesem Abschnitt gegeben.

Conrad, Ertl und Latta geben in der schon zitierten Arbeit (20) an, daß sie im Desorptionsspektrum eine zweite Form des gebundenen Wasserstoffs vorfinden, welcher bei kleinen zugegebenen Wasserstoffmengen kaum nachweisbar ist. Sobald aber das Hauptdruckmaximum des Spektrums im wesentlichen ausgebildet ist, d.h., sobald annähernd alle Oberflächenplätze mit Wasserstoffatomen besetzt sind, ist dieser zweite Zustand schon gut zu erkennen, welcher sich mit weiteren Wasserstoffzugaben vergrößert, wobei er sich zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Das breite Druckmaximum des ausgebildeten Zustandes liegt zwischen 400 und 670 K, und die Autoren geben an, daß dieser Zustand von einem

Wasserstoff stammt, der ursprünglich in der Oberflächenschicht der Probe gelöst war. Sie finden dies durch die LEED-Intensitätsstudien einwandfrei bestätigt, welche Christmann, Ertl und Schöber (24) durchgeführt haben. Aus deren Arbeit ist zu entnehmen, daß Wasserstoff bei Raumtemperatur schon im 10^{-7} Torr Druckbereich in einen Pd-(111)-Einkristall eindringt. In der dort vorgenommenen Interpretation der LEED-Beugungsbilder wird eine mit der Wasserstoffaufnahme einhergehende, in der Oberflächenschicht erfolgende Aufweitung des Palladiumgitters festgestellt.

Aldag und Schmidt (21) entdeckten im Desorptionsspektrum noch einen dritten Zustand des gebundenen Wasserstoffs, mit 146 kJ/mol Aktivierungsenergie für die Desorption. Dieser Zustand tritt schon bei ziemlich kleinen Wasserstoffbelegungen auf, ist aber nur schwach im Spektrum vertreten. Die Desorptionstemperatur von ungefähr 650 K, welche zur Desorption dieses einen Wasserstoffs aufgebracht werden muß, kommt der größten Temperatur gleich, bei welcher Conrad, Ertl und Latta den sich ursprünglich innerhalb der Palladiumprobe befindlichen Wasserstoff desorbieren. Daher ist anzunehmen, daß unter Umständen in beiden Untersuchungen die gleiche Form des weitgehend undefinierbar gebundenen Wasserstoffs beobachtet wurde.

In Betrachtungen, insbesondere über die Aufnahme von Wasserstoff im Innern einer Palladiumprobe sowie über das Entfernen des Wasserstoffs daraus, sollte die Möglichkeit mit einbezogen werden, daß sich, wie in vielen Untersuchungen mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie nachgewiesen wurde, oftmals relativ große Verunreinigungsmengen, hauptsächlich Schwefel, in oberflächennahen Schichten einer Palladiumprobe anreichern können. Diese Verunreinigungen haben die Fähigkeit, mit Wasserstoff besonders stabile Verbindungskomplexe zu bilden. Dadurch fördern sie das Eindringen des Wasserstoffs in den Segregationsbereich, und sie erschweren gleichzeitig die Desorption des dort eingedrungenen Wasserstoffs. Eine detaillierte Übersicht über das Zusammenwirken von Verunreinigungsmengen und Wasserstoff geben Szymerska

und Lipski (25), welche diesbezüglich Untersuchungen an Pd-(100)-Einkristallen vorgenommen haben.

Abschließend werden noch zwei Untersuchungen an aufgedampften Palladiumfilmen vorgestellt. Suhrmann et al. (26) verfolgten an 80 bis 130 Å dicken Palladiumfilmen die bei der Wasserstoffzugabe auftretende Widerstandsänderung. Dabei stellen sie fest, daß, noch vor Ausbildung einer monoatomaren Adsorptionsschicht auf der Filmoberfläche, vorwiegend ein zweiter Prozeß stattfindet, welcher den elektrischen Widerstand eines Palladiumfilmes absinken läßt. Da die photoelektrische Empfindlichkeit der Filme dadurch nicht geändert wird, nehmen sie an, daß der Wasserstoff in den Film eindringt. Gleichzeitig nahmen dieselben Autoren (27) Isotopenaustauschuntersuchungen vor und bestätigten dadurch die aus der Widerstandsmessung gewonnene Erkenntnis. Während der adsorbierte Wasserstoff vollständig durch Deuterium ausgetauscht werden kann und umgekehrt, nimmt der in den Film eingedrungene Wasserstoff am Austausch nicht teil. Dieser Wasserstoff liegt also in einem neuen Zustand vor, aus dem er nur mit großer Aktivierungsenergie wieder entfernt werden kann. Der zuletzt auftretende Prozeß dürfte den Übergang von der Adsorption zur Absorption darstellen.

5.3 Absorption von Wasserstoff im Volumen einer Palladiumprobe

Aus den bisherigen Literaturhinweisen geht hervor, daß es nahezu unmöglich ist, in der Messung den Adsorptions- vom Absorptionsvorgang zu trennen. Daher können genaue Absorptionsuntersuchungen nur an Palladiumproben durchgeführt werden, die so beschaffen sind, daß die Zahl der in der Probenoberfläche befindlichen Palladiumatome gegenüber der Zahl der die Probe bildenden Palladiumatome verschwindend klein ist. Dies trifft um so mehr zu, je kleiner während der Messung die Konzentration des gelösten Wasserstoffs ist, weil anderenfalls der adsorbierte Wasserstoff

neben dem absorbierten Wasserstoff zusätzliche Auswirkungen auf eine Meßgröße hat.

Es gilt als sicher, daß das Eindringen des Wasserstoffs ins Probenvolumen von gewissen Oberflächenplätzen ausgehend erfolgt, auf welchen der Wasserstoff zuvor dissoziativ adsorbiert wird. In Untersuchungen, welche ohne die Anwendung der UHV-Technik durchgeführt werden, können die zur Präadsorption des Wasserstoffs benötigten Oberflächenplätze oftmals mit Fremdatomen besetzt sein, so daß die Absorptionsvorgänge erst bei Wasserstoffgasgleichgewichtsdrücken im Torr Bereich und bei Temperaturen größer als Raumtemperatur für die Messung ausreichend schnell verlaufen. Deshalb wurde die überwiegende Zahl der in der Literatur beschriebenen Untersuchungen unter solchen Meßbedingungen ausgeführt.

Besonders häufig wurden die Absorptionsisothermen des Palladium/Wasserstoff-Systems untersucht, das heißt, es wurde die Konzentration des in der Probe gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit vom sich über der Probe ausbildenden Wasserstoffgleichgewichtsdruck gemessen. Aus der Form der Absorptionsisothermen (vergl. Abb.30) kann abgeleitet werden, daß es zwei unterschiedliche Volumenzustände des gelösten Wasserstoffs geben wird. Bei Zimmertemperatur liegt bis zu einem H/Pd-Atomverhältnis von 0,015 die wasserstoffarme α -Volumenphase, und ab einem H/Pd-Verhältnis von 0,58 nur noch die β -Volumenphase des gelösten Wasserstoffs vor, während sich dazwischen ein Koexistenzbereich beider Lösungsphasen befindet (19).

Der Einbau von Wasserstoffatomen in Zwischenräume des Palladiumgitters wird von einer Gitterexpansion begleitet, bei welcher, wie röntgenographisch nachgewiesen wurde (28), die kubisch flächenzentrierte Anordnung der Palladiumgitteratome jedoch erhalten bleibt. Die Gitterkonstante einer Palladiumprobe ändert sich während der Ausbildung der α -Lösungsphase nur sehr wenig, und zwar von 3,884 auf 3,889 Å. Im Koexistenzbereich der beiden

Lösungsphasen dagegen dehnt sich das Palladiumgitter sprunghaft aus, so daß beim Vorliegen der reinen β -Lösungsphase ein Wert der Gitterkonstante von $4,025 \text{ \AA}$ beobachtet wird. Das Ausmaß der Gitteraufweitung ist temperaturabhängig, und die angegebenen Zahlenwerte gelten für Raumtemperatur.

Das Zustandsdiagramm des Palladium/Wasserstoff-Systems hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem p-V-Zustandsdiagramm eines realen Gases. Daher ist leicht einzusehen, daß die im Palladiumgitter gelösten Wasserstoffatome beweglich sind und über attraktive Wechselwirkungen untereinander in Beziehung stehen. Dieser Umstand erlaubt es, Eigenschaften des Pd/H-Systems u.a. mit Hilfe eines Gittergas-Modelles zu beschreiben.

Bemerkenswerterweise konnte mit Hilfe der Neutronenbeugung nachgewiesen werden (29, 30), daß der gelöste Wasserstoff sich konzentrationsunabhängig in den Oktaederlücken des Palladiumgitters aufhält und innerhalb des Gitters beweglich ist. Der von einer Oktaederlücke in die benachbarte erfolgende Sprung eines gelösten Wasserstoffatoms erfordert eine Aktivierungsenergie, welche, wie mit Hilfe vieler Meßmethoden bewiesen wurde, bei Raumtemperatur durchschnittlich 24 kJ/g-Atom H beträgt (31).

Die Diffusion des Wasserstoffs kann innerhalb eines Palladiumgitters auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gut verfolgt werden. Hier liegen einige Untersuchungen vor, welche darauf hindeuten, daß die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Wasserstoffatome temperaturabhängig ist (32). Unterhalb von ungefähr 200 K beträgt der mit dieser Meßmethode erhaltene Wert für diese Aktivierungsenergie noch annähernd 10 kJ/g-Atom H .

Aus dem zeitlichen Verlauf des Temperaturanstieges, der bei der Wasserstoffaufnahme durch die freiwerdende Absorptionswärme hervorgerufen wird, ermittelten Mitacek und Aston (33) ebenfalls zwei unterschiedliche Werte für die Aktivierungsenergie der Diffusion. Im Temperaturbereich von 200 bis 250 K finden diese

Autoren einen Wert von 27 kJ/g-Atom H, während im Bereich von 150 bis 200 K der Wert für dieselbe Meßgröße nur noch 12 kJ/g-Atom H beträgt. Auf Grund der unterschiedlichen Werte, welche für die Aktivierungsenergie der Diffusion ermittelt werden, könnte vermutet werden, daß die Diffusion der Wasserstoffatome im Innern einer Palladiumprobe bei tieferen Temperaturen über einen anderen Mechanismus abläuft als bei höheren.

Wird in einer Palladiumprobe Wasserstoff gelöst, so verändert sich die spezifische Wärme dieser Probe, wie für den Bereich des Zweiphasengebietes schon experimentell bestätigt wurde (34). Den Hauptteil zur Erhöhung der spezifischen Wärme tragen die gelösten Wasserstoffatome bei. Dieser Sachverhalt ist leicht verständlich, wenn die gelösten Wasserstoffatome als dreidimensionale Einstein-Oszillatoren betrachtet werden. Infolge der gleichzeitig stattfindenden Gitteraufweitung wird sich wohl auch die Schwingungsfrequenz der Palladiumgitteratome verändern. Der sich daraus auf die Änderung der spezifischen Wärme ergebende Einfluß dürfte dagegen vergleichsweise recht gering sein.

Aus den zuletzt genannten Einzelheiten geht schlüssig hervor, daß die spezifische Wärme einer mit Wasserstoff beladenen Palladiumprobe sehr stark temperaturabhängig sein wird. Durch kalorimetrische Untersuchungen (33) wurde diese Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bestätigt. Solche Untersuchungen ergeben für eine gleichbleibende gelöste Wasserstoffmenge, im Temperaturbereich zwischen 100 und 300 K, einen Verlauf der spezifischen Wärme, welcher bei abstrahierender Betrachtungsweise als linear angesehen werden kann. Andererseits hingegen weist die spezifische Wärme bei tieferen Temperaturen eine Anomalie mit einem Maximum bei 55 K auf.

Wie schon erwähnt wurde, besteht zwischen den im Palladiummetall gelösten Wasserstoffatomen eine mit der Gitterverzerrung verknüpfte weitreichende Attraktionswechselwirkung. Die Anomalie der spezifischen Wärme des Pd/H-Systems wird durch eine Cluster-

bildung der Wasserstoffatome hervorgerufen, wie, den Überlegungen von Brodowski (35) gemäß, angenommen werden kann. Dieses Verhalten des gelösten Wasserstoffs dürfte letztlich bewirken, daß sich, wie aus den erwähnten Messungen der spezifischen Wärme hervorgehen scheint, bei tiefen Temperaturen, u.a. auch bei 77 K, die kalorischen Eigenschaften einer Palladiumprobe mit zunehmender Konzentration des gelösten Wasserstoffs kaum verändern.

Die Aufnahme des Wasserstoffs im Palladiumgitter wird in der beschriebenen Weise nur möglich, weil, obwohl das Palladiummetall lediglich 0,36 Löcher im d-Band hat, aus s- und p-Orbitalen des Palladiums, durch die induzierende Wirkung der Wasserstoffatome neue modifizierte, 5,4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegende Zustände entstehen (36). Solange, nachdem das d-Band aufgefüllt ist, die neuen Zustände mit Elektronen des Wasserstoffs besetzt werden können, steigt die Fermi-Energie bei der Bindungsbildung nur wenig an. Ursächlich damit verknüpft ist ein während der Wasserstoffabsorption über der Palladiumprobe nahezu gleichbleibender Wasserstoffgleichgewichtsdruck.

Weil in der vorliegenden Arbeit die bei der Wasserstoffabsorption auftretende Widerstandsänderung gemessen wird, wird vollständigkeithalber hinzugefügt, daß sich u.a. die Clusterbildung und das Entstehen der neuen Bindungszustände bei sehr tiefen Temperaturen im Widerstandsverhalten des Pd/H-Systems bemerkbar machen (37).

In den vorausgehenden Ausführungen dieses Abschnittes werden die allerwichtigsten allgemeinen Informationen über die Eigenschaften des Palladium/Wasserstoff-Systems vermittelt, so daß jetzt auf einige Untersuchungen eingegangen werden kann, welche mit den eigenen Sorptionswärmemessungen in engerer Beziehung stehen.

Die Aufnahme von Wasserstoff in einer Palladiumprobe, deren Gitter gleichzeitig eine Expansion erfährt, bedarf einer gewissen Energie. Daß deshalb die Lage des Absorptionsgleichgewichtes und

auch die Absorptionswärmen von Gitterdefekten der bei der Messung verwendeten Palladiumproben beeinflusst werden, konnte von Flanagan et al. erst neulich experimentell gezeigt (38) und gleichzeitig theoretisch nachgewiesen werden (39). An einem Palladiumblech wurden im Bereich der α -Lösungsphase des Wasserstoffs Absorptionsisothermen gemessen, aus welchen, neben anderen Größen, u.a. auch ein Absorptionswärmewert von 20 kJ/mol ermittelt werden konnte. Anschließend wurde das oben verwendete Blech in definiert angebbarer Weise deformiert, worauf dieselben Untersuchungen wiederholt wurden. Dabei stellt sich heraus, daß der am deformierten Blech gemessene Absorptionswärmewert sich gegenüber dem alten Meßwert vergrößert hat und 21,3 kJ/mol beträgt.

In der Literatur werden für die Absorption des Wasserstoffs im Bereich der α -Lösungsphase erheblich differierende Absorptionswärmewerte angegeben, während die Werte für die Absorption des Wasserstoffs im Zweiphasenbereich viel einheitlicher sind. Ganz gewiß hat die Gitterstruktur der Palladiumproben einen gewissen Einfluß auf die gemessenen Absorptionswärmewerte, jedoch dürften sich Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der Palladiumproben bei der Messung kleiner gelöster Wasserstoffkonzentrationen ebenfalls stark bemerkbar machen. Evans und Everett (40) haben die von verschiedenen Autoren ermittelten Absorptionswärmewerte in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Ihrem Übersichtsdiagramm kann man entnehmen, daß der wahrscheinliche Wert der bei der Aufnahme des Wasserstoffs in die reine α -Lösungsphase beobachtbaren Absorptionswärme 20 kJ/mol beträgt, und daß allgemein für die Absorption des Wasserstoffs im Koexistenzbereich der beiden Lösungsphasen ein Wert um 39 kJ/mol gefunden wird.

Besonders stark von dem soeben angegebenen Absorptionswärmewert des in der α -Volumenphase gelösten Wasserstoffs weichen die an Palladiummohr erhaltenen Meßwerte ab. Dünne aufgedampfte Palladiumfilme dürften bezüglich der Kristallitgröße und der Gitterstruktur mit Palladiummohr vergleichbar sein. Somit lassen sich

Meßergebnisse, welche an Palladiummohr erhalten wurden, möglicherweise nutzbringend zu den eigenen, an Palladiumfilmen vorgenommenen Messungen in Beziehung setzen und sollen deshalb abschließend wenigstens kurz abgehandelt werden.

Lynch und Flanagan (41) unternahmen eine ausführliche Untersuchung über das zwischen dem chemisorbierten und dem absorbierten Wasserstoff bestehende dynamische Gleichgewicht. Sie finden einen schwach chemisorbierten Wasserstoff, den sie als Vorläufer des absorbierten Wasserstoffs bezeichnen, und welcher sich nach ihren Vorstellungen zwischen den Oberflächenpalladiumatomen befinden soll. Die beiden Vorgänge der schwachen Chemisorption und der Absorption des Wasserstoffs lassen sich nicht voneinander trennen. Dies zeigen Lynch und Flanagan (42) auch in einer kalorimetrischen Studie. Bis zu einem H/Pd-Verhältnis von 0,025 messen sie einen Sorptionswärmewert, welcher sich aus dem Adsorptionswärmewert des schwach chemisorbierten Wasserstoffs und dem Absorptionswärmewert des in der α -Volumenphase gelösten Wasserstoffs zusammensetzt. Daher wird der anfänglich gemessene Sorptionswärmewert von 69 kJ/mol beständig kleiner und geht nahtlos in den Absorptionswärmewert von 38 kJ/mol des im Zweiphasengebiet vorliegenden Wasserstoffs über. In dieser Untersuchung verschiebt sich also die Belegung, ab welcher der Koexistenzbereich beider Lösungsphasen vorliegt, von 0,015 am kompakten Material auf 0,025 bei Palladiummohr.

Eine ähnliche Beobachtung machten auch Frieske und Wicke (43), die über Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Absorptionsisothermen berichten. Bei der Belegung von Palladiummohr mit Wasserstoff erhalten sie Meßkurven, welche, im Vergleich zu dem am kompakten Material erhaltenen Kurvenverlauf, bei größeren Werten des H/Pd-Verhältnisses beginnen. Die von diesen Autoren verwendeten Palladiummohrproben haben eine stark gestörte Gitterstruktur und eine unterschiedlich große spezifische Oberfläche. Daher erstreckt sich der Belegungsbereich, in dem

ausschließlich die α -Volumenphase des gelösten Wasserstoffs auftritt bei den einzelnen Proben unterschiedlich weit nach rechts und kann bis zu einem H/Pd-Verhältnis von 0,08 reichen. In diesem anfänglichen Belegungsbereich streuen die an Palladiummohr gemessenen Größen stärker als gewöhnlich. Frieske und Wicke erläutern diesen Sachverhalt, indem sie annehmen, daß hier neben dem Absorptionsvorgang ein weiterer Prozeß stattfindet, welchen sie mit dem Begriff der Adsorption umschreiben. Demnach reichert sich nämlich außerdem Wasserstoff in der Oberflächenschicht einer Palladiummohrprobe an, wo er in Lücken der stark gestörten Gitterstruktur besonders fest gebunden vorliegt.

6. Deutung der Meßergebnisse

In 5. wird der Versuch unternommen, die verwirrende Kompliziertheit des Palladium/Wasserstoff-Systems aufzuzeigen und gleichzeitig das Verständnis für mögliche Reaktionsabläufe zu fördern, wobei wegen der Vielfalt der möglichen Fragestellungen nur auf die hinsichtlich der eigenen Arbeit wichtigen Untersuchungsergebnisse eingegangen werden kann. Die Kenntnisnahme der dort dargestellten Fakten bildet die Grundlage für das Verstehen der nun nachfolgenden Deutung der Meßergebnisse. Im mit diesem Hinweis eingeleiteten Abschnitt 6. werden jene wissenschaftlichen Einzelheiten, des ungestörten Zusammenhanges wegen, oftmals nicht wieder angeführt.

6.1 Meßtemperatur 273 K

Der in der vorliegenden Arbeit gefundene anfängliche Sorptionswärmewert beträgt 98 kJ/mol und ist damit nur wenig kleiner als der Wert, welcher in der Literatur für die Adsorption von Wasserstoff auf einer Pd-(110)-Einkristallfläche auffindbar ist und 102 kJ/mol beträgt. Ob im vorliegenden Fall die Wasserstoff-

adsorption auf Filmoberflächenbezirken mit einer (110)-Struktur der Palladiumoberflächenatome stattfindet, kann nicht entschieden werden, da auch andere ein wenig dichter mit Palladiumatomen bestückte Oberflächen zu einem ähnlichen Adsorptionswärmewert führen dürften. In Analogie zu den an Nickelfilmen gefundenen Oberflächenstrukturen (44) könnte vielleicht vermutet werden, daß der Wasserstoff im vorliegenden Fall anfänglich auf einer Pd-(110)-Fläche adsorbiert wird. Allerdings sind Einflüsse der Aufdampf- und Temperungsbedingungen auf die Oberflächenstrukturen von Palladiumfilmen ziemlich unübersichtlich (12), so daß der Vergleich mit dem Nickel nicht unbesehen vorgenommen werden kann.

Die in die Abb.10 eingezeichnete Schwerpunktskurve zeigt an, daß die Sorptionswärmewerte bis zu einer Belegung $n/n_{Rmax} = 0,5$ konstant bleiben, anschließend langsam kleiner werden und ab der Belegung $n/n_{Rmax} = 0,8$ wiederum nahezu gleich bleiben. Man findet dann einen Sorptionswärmewert um 90 kJ/mol, welcher dem Wert von 87 kJ/mol (20) für die Adsorption des Wasserstoffs auf einer Pd-(111)-Fläche nahezu entspricht. Es kann davon ausgegangen werden, daß in diesem Belegungsbereich die Wasserstoffadsorption auf Oberflächenbezirken der Filme stattfindet, welche eine Pd-(111)-Struktur besitzen.

Bei den dickeren Filmen bleibt die Sorptionswärme auch nach der Belegung $n/n_{Rmax} = 1,0$ unverändert groß, so daß sich im Sorptionswärmeverlauf ein zweites Plateau ausbildet. Aus dem Auftreten solcher Plateaus kann gefolgert werden, daß es auf der Filmoberfläche Bezirke geben muß, in denen die Palladiumoberflächenatome jeweils einheitlich geordnet vorliegen. Die flächenmäßige Ausdehnung der beiden unterschiedlich strukturierten Oberflächenbezirke ist bei allen Filmen verschieden groß. Deshalb ist zu verstehen, daß die Sorptionswärmemeßpunkte von der Belegung $n/n_{Rmax} = 0,5$ bis zur Belegung $n/n_{Rmax} = 0,8$ mehr um die in Abb.10 eingezeichnete Schwerpunktskurve verstreut liegen als zuvor.

Schon bei der Beschreibung des Auswerteverfahrens (in 3.4.3) wird angegeben, daß die Kalorimeterkugeltemperatur und der Filmwiderstand sich bei der Adsorption von Wasserstoff auf Palladium nicht ebenso verhalten wie bei der Adsorption von Wasserstoff auf einigen anderen Übergangsmetallen (2, 5, 13). Alle diese Untersuchungen, die eigenen eingeschlossen, wurden mit dem gleichen Kalorimetertyp unter Verwendung eines nahezu vollkommen identischen Glaspumpstandes durchgeführt. Der Hauptunterschied im beobachtbaren Verhalten der gemessenen Größen besteht darin, daß sich diese in den hier vorliegenden Untersuchungen langsamer verändern als in den übrigen. Auf Grund der gleichen verwendeten Meßvorrichtungen ist auszuschließen, daß im vorliegenden Fall der vergleichsweise schleppend verlaufende, lange andauernde Adsorptionsprozeß auf eine Nachdiffusion des aus der Gaspipette zugegebenen Wasserstoffs zurückgeführt werden kann. Daher wird angenommen, daß die auf die Palladiumoberfläche auftreffenden Wasserstoffmoleküle vorläufig auf ganz bestimmten Oberflächenplätzen, deren Lage aber nicht näher angegeben werden kann, schwach dissoziativ adsorbiert werden, von wo aus sie eine Umlagerung auf die Oberflächenzustände mit starker Bindungsenergie zwischen Adsorbens und Adsorbat erfahren. Diese Annahme stimmt zugleich mit den Vorstellungen überein, welche von mehreren Autoren bezüglich des Adsorptionsablaufes entwickelt wurden (45).

Zwischen den beiden Einzelschritten, welche unter Ausbildung eines stabilen Adsorptionskomplexes zur endgültigen Adsorption des Wasserstoffs führen, besteht ein fließender Übergang, so daß diese nicht aufgeteilt werden können. Der Gesamtreaktionsablauf ist jedoch unterschiedlich schnell, abhängig davon, ob Oberflächenbezirke mit 102 kJ/mol Adsorptionswärme, oder ob Oberflächenbezirke mit 90 kJ/mol Adsorptionswärme durch Wasserstoff besetzt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante k_D der Widerstandsänderung hat während der ersten Gasbelegungsschritte bei jedem Film einen

anderen Wert, welcher von $0,2$ bis $0,4 \text{ s}^{-1}$ reichen kann. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß die verschiedenartigen Plätze, auf welchen die Adsorptionsvorgänge ablaufen, unterschiedlich häufig auf der Oberfläche der einzelnen Palladiumfilme vertreten sind. Der k_D -Wert bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert, solange die Wasserstoffatome endgültig, nach einer Oberflächendiffusion, unter Freisetzung einer Adsorptionswärme von 102 kJ/mol adsorbiert werden, und nimmt anschließend einen größeren Wert an.

Das Kalorimeter zeigt ein dem Widerstandsverhalten entsprechendes Temperaturverhalten. Dieses äußert sich darin, daß, nach dem Erreichen einer maximalen Temperatur, die nachfolgende Abkühlung, aus dem Temperaturdiagramm unmittelbar anschaulich ablesbar, unterschiedlich schnell vonstatten geht. Die im Verlauf eines Gasbelegungsschrittes beobachtbare Abkühlungsgeschwindigkeit läßt sich auf dieselbe Art und Weise quantitativ erfassen wie die Abkühlungsgeschwindigkeit, die auftritt, nachdem das Kalorimeter elektrisch aufgeheizt wurde (3.4.2). Letztere Abkühlungsgeschwindigkeit kommt im Wert für die Geschwindigkeitskonstante r/C zum Ausdruck, welche eine das Kalorimeter charakterisierende Größe darstellt. Die während der Sorptionswärmeuntersuchungen für diese Geschwindigkeitskonstante erhaltenen Werte sind, vor allem während der ersten Gasbelegungsschritte, im allgemeinen kleiner als der wirkliche r/C -Wert. Offensichtlich wird auch während des Abkühlvorganges eine gewisse Sorptionswärmemenge freigesetzt. Um so erstaunlicher ist die Tatsache, daß die Temperaturänderung bei der Abkühlung dennoch eine dem Newtonschen Abkühlungsgesetz sehr ähnliche Beziehung befolgt. Insofern wird, unter Vorgabe gewisser Anhaltspunkte, das Interesse geweckt, sich ernsthafte Gedanken über den zeitlichen Verlauf des Sorptionsvorganges zu machen, und somit die Voraussetzung für eine direkte rechnerische Sorptionswärmeermittlung zu schaffen. Dies geschieht in der vorliegenden Arbeit noch nicht und dürfte auch nur für reine Adsorptionsvorgänge erfolgsversprechend in Angriff zu nehmen sein.

Bis jetzt wurde vornehmlich das Verhalten der relativ dicken Filme beschrieben, bei denen angenommen wird, daß mindestens bis zur Belegung $n/n_{Rmax} = 1,4$ nur Adsorptionsprozesse stattfinden. Der dann beobachtbare Wärmeabfall könnte durch Wechselwirkungen, welche zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen bestehen, verursacht werden. Daneben ist denkbar, daß sich dem Adsorptionsvorgang ein andersartiger Vorgang überlagert, wie dies bei den dünnen Filmen offensichtlich schon viel früher der Fall ist.

Hier werden ab der Belegung $n/n_{Rmax} = 1,0$ die gemessenen Sorptionswärmewerte mit zunehmender Wasserstoffbelegung rasch kleiner. Die kleinen Sorptionswärmewerte können nicht mit Hilfe der Annahme erklärt werden, daß die Wasserstoffadsorption bei diesen Filmen auf bestimmten, bisher noch nicht betrachteten Oberflächenbezirken erfolgt. Vielmehr ist es hier wahrscheinlich, daß ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs schon jetzt in oberflächennahen Bezirken eines Filmes aufgenommen wird. Dies wird bei den sehr dünnen Filmen eher möglich, weil deren Filmgitterstruktur vermutlich stark gestört ist, so daß sie eine größere Gitterkonstante besitzen dürften als die relativ dicken Palladiumfilme. Die Gitterkonstanten dünner Palladiumfilme sind zwar noch nicht vermessen worden, jedoch scheint es statthaft zu sein, die Eigenschaften von Palladiumfilmen mit denen von Goldfilmen zu vergleichen, deren Gitterkonstante ab einer bestimmten Filmdicke mit kleiner werdender Schichtdicke sprunghaft ansteigt (46).

Kalorimetrische Untersuchungen können nur bis zu einem durchschnittlichen Wasserstoffgleichgewichtsdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr durchgeführt werden. Die zuletzt gemessenen Sorptionswärmewerte bewegen sich zwischen 58 und 67 kJ/mol. Welche Teilmengen des zugegebenen Wasserstoffs bei den einzelnen Filmen schließlich auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen, läßt sich nur schwer angeben. Mit einiger Sicherheit kann angenommen werden, daß sich bis zum Auftreten dieses bestimmten Wasserstoffgleichgewichtsdruckes der im Film aufgenommene, restliche Wasserstoff

in Oberflächennähe befinden muß, da aus dem Widerstandsverhalten der Filme und vor allem aus dem Temperaturverhalten des Kalorimeters geschlossen werden kann, daß durch die Wasserstoffaufnahme die Filmeigenschaften noch nicht wesentlich verändert worden sind.

Sobald Wasserstoffatome im ganzen Film gelöst werden, muß sich dies u.a. auf die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und die Dichte eines Palladiumfilmes auswirken. Dadurch vermindert sich die Temperaturleitzahl ($\text{Wärmeleitfähigkeit/Dichte} \cdot \text{spez. Wärme}$), und die auf der Filmoberfläche erzeugte Wärmemenge wandert langsamer durch den Film. Vermutlich hat dies Auswirkungen auf den Wärmeaustausch der Kalorimeterkugel mit dem Thermostaten, dergestalt, daß die Konstante r für den Wärmeausgleich möglicherweise abnimmt. Ein kleinerer r -Wert würde aber dazu führen, daß bei konstantem durch das Kalorimeter fließendem Meßstrom die sich stationär einstellende Kalorimeterkugeltemperatur erhöht.

Das Kalorimeter ist ein empfindliches Meßinstrument. Wegen der geschilderten Auswirkungen könnte sich also der im Filminnern erfolgende Einbau von Wasserstoffatomen in einem veränderten Kalorimeterverhalten bemerkbar machen. Dieser Wasserstoffeinbau findet bei allen Filmen erstmalig statt, sobald das chemische Potential des Wasserstoffs einen bestimmten Wert erreicht hat. Ob der dann zugegebene Wasserstoff ausschließlich im Filmvolumen gelöst wird, oder ob sich gleichzeitig die Schicht der in Oberflächennähe anreichernden Wasserstoffatome vergrößert, läßt sich nicht mit vollständiger Sicherheit angeben. Da aber bei gleicher Anzahl der zugegebenen Wasserstoffteilchen die Differenz der Kalorimeterkugeltemperaturen, die vor und nach einer Gaszugabe gemessen werden können, bei den einzelnen Filmen beträchtliche Unterschiede aufweist, wird man vermuten, daß jeweils unterschiedlich große Wasserstoffmengen in den Filmen gelöst werden.

Diese Annahme stimmt auch mit den schon in 5.3 erwähnten Unter-

suchungen am Palladiummohr (41, 42, 43) überein, in welchen gezeigt wird, daß bis zu unterschiedlichen Belegungswerten, welche durch das Verhältnis aus der Zahl der zugegebenen Wasserstoffatome und der Zahl der Palladiumprobenatome ausgedrückt werden, eine Adsorption und eine Absorption des Wasserstoffs nebeneinander ablaufen können. In diesen Untersuchungen werden alle Vorgänge mit dem Begriff der Adsorption umschrieben, welche nicht zur gleichmäßigen Verteilung von Wasserstoff innerhalb der Palladiumprobe führen. Die dort ausgesprochenen, und an dieser Stelle schon aufgegriffenen Vorstellungen gelten sicher auch für die bei den vorliegenden Palladiumfilmen auftretenden Verhältnisse, um so eher, als der Einfluß der Palladiumoberfläche auf die ablaufenden Reaktionen infolge des vergleichsweise kleinen Volumenanteils von besonderer Bedeutung sein dürfte. Nebenbei sollte der schon adsorbierte Wasserstoff in die Betrachtungen mit einbezogen werden, da bekannt ist, daß adsorbierte Atome die energetischen Verhältnisse in den obersten Atomlagen eines Metallgitters beeinflussen können (47).

Endlich wird an den Wert für die Sievertssche Konstante K_S (vergl. 4.1.3) erinnert. Da anders als bei der Ermittlung dieser Konstante angenommen wird, nicht die ganze zugegebene Wasserstoffmenge im Filminnern gleichmäßig verteilt vorliegt, wird notwendigerweise ein erhöhter Wert erhalten, welcher ungefähr $1 \text{ Torr}^{-0,5}$ beträgt und mit dem von Ritter (8) angegebenen Wert übereinstimmt. Im Anschluß an die bisherigen Ausführungen scheint dieser so hohe K_S -Wert hinreichend erklärt zu sein, deutet er doch darauf hin, daß die letztlich in die α -Volumenphase aufgenommene Wasserstoffmenge ziemlich gering sein wird.

6.2 Meßtemperatur 178 K

Gemäß der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsgleichgewichtes ist zu erwarten, daß bei 178 K die Lösung von Wasserstoff im Film schon bei kleineren Gleichgewichtsdrücken einsetzen sollte

als bei 273 K. Ebenso wird man annehmen können, daß bei 178 K schon recht frühzeitig Wasserstoff als Vorstufe des absorbier-ten Wasserstoffs in die Oberflächenschicht des Films eindringt. Dies wird durch den Verlauf der gemessenen Sorptionswärmen be-stätigt, wie ihn die Abb.18 zeigt. Bis zur relativen Belegung $\bar{n}/n_{Rmax} = 0,4$ wird der zugegebene Wasserstoff unter Freisetzung einer Adsorptionswärme von 100 kJ/mol auf der Filmoberfläche festgebunden. Die hier gemessene Adsorptionswärme stimmt mit der bei 273 K gemessenen, welche 98 kJ/mol beträgt, fast vollstän-dig überein. Auch hier kann wie bei 273 K nicht angegeben wer-den, welche Anordnung der Palladiumatome auf dem Oberflächenbe-reich vorliegt, auf welchem die Adsorptionskomplexe entstehen.

Ergänzend wird darauf hingewiesen, daß die bei 178 K verwen-de-ten Filme im allgemeinen wesentlich dicker sind als die bei 273 K verwendeten. Eine bei der Filmherstellung möglicherweise stattfindende Agglomeration sollte also bei diesen Filmen weni-ger stark ausgeprägt sein, wodurch bei den bei 178 K benutzten Filmen der Anteil verschiedener Kristallflächen auf der Film-oberfläche anders sein könnte als bei den bei 273 K verwendeten (vergl. 4.1.1.1).

Ab der relativen Belegung $\bar{n}/n_{Rmax} = 0,4$ nehmen die gemessenen Sorptionswärmewerte ziemlich stark ab. Dies führt, verglichen mit den bei 273 K gemachten Erfahrungen, zur Erkenntnis, daß von nun an ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs in die obersten Schichten des Palladiumfilms eindringt. Aufgrund dieser Tat-sache ist zu verstehen, daß die an den einzelnen Filmen gemes-senen Sorptionswärmewerte erheblich differieren, da die in Ober-flächennähe stattfindende Wasserstoffanreicherung bekanntlich vor allem von der Filmstruktur und vielleicht auch von irgend-welchen Verunreinigungsmengen bestimmt wird.

Wegen des relativ großen Anteils des Wasserstoffs, der nicht auf der Filmoberfläche adsorbiert wird, ist dem Sorptionswärme-verlauf jedes einzelnen Filmes nicht in Wirklichkeit anzusehen,

ob allgemein verschiedenartige Oberflächenzustände vorhanden sind, welche nacheinander mit Wasserstoffatomen besetzt werden. Die Schwerpunktskurve der Abb.18 wird also lediglich mit einer breiten Schulter im Kurvenverlauf angegeben, weil bei Film Nr. 6 im Sorptionswärmeverlauf ein ziemlich breites Sorptionswärmeplateau auftritt.

Solange Sorptionswärmen gemessen werden können, bis zu einem Gleichgewichtsdruck von durchschnittlich $4 \cdot 10^{-8}$ Torr, reicht sich der Wasserstoff in oberflächennahen Schichten an und verteilt sich noch nicht gleichmäßig über das ganze Filmvolumen. Daraufhin wird ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs in die α -Volumenphase der Filme aufgenommen. Die Fakten, welche diese Aussagen belegen sollen, sind in 6.1 beschrieben.

Die Zahl der zugegebenen Wasserstoffteilchen und der nach jeder Zugabe gemessene Wasserstoffdruck lassen sich in einen funktionalen Zusammenhang bringen, der in Abb.19 aufgezeigt wird. Anhand der dort erkennbaren Geradenabschnitte könnte vermutet werden, daß bis zu einem Gleichgewichtsdruck von ungefähr $3 \cdot 10^{-6}$ Torr noch die restlichen Adsorptionsplätze mit Wasserstoff besetzt werden, und anschließend ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs weiterhin in oberflächennahen Bezirken der Filme festgehalten wird.

6.3 Meßtemperatur 77 K

Nach den bei 178 und 273 K gesammelten Erfahrungen wird man konsequenterweise erwarten, daß bei 77 K von Anfang an nicht alle zugegebenen Wasserstoffmoleküle auf der Filmoberfläche adsorbiert werden. Allerdings ist aus den gemessenen Sorptionswärmewerten nicht zu ersehen, ob diese Voraussage wirklich zutrifft, denn wie die Abb.26 zeigt, können Sorptionswärmewerte erst ab einer relativen Belegung $n/n_{\text{Rmax}} = 0,35$ angegeben werden. Aus der starken Streuung der Sorptionswärmemeßpunkte geht hervor,

daß, infolge der unterschiedlichen Filmeigenschaften, verschieden große Wasserstoffmengen in die Oberflächenschicht der Filme eindringen werden.

Der ungefähre Verlauf der Sorptionswärmen bei der Wasserstoffbelegung mehrerer Filme ist aus Abb.29 ersichtlich. Man erkennt zunächst einen gleichmäßig steilen Abfall des Sorptionswärmeverlaufes, der dann zunehmend weniger steil verläuft und bei der relativen Belegung $n^+/n_\beta^+ = 0,2$ in einen kaum merklich abnehmenden Sorptionswärmeverlauf übergeht. Diese Belegung entspricht einem H/Pd-Verhältnis von 0,13. Ab hier beginnt der Belegungsbereich, in dem, wie wegen der nahezu gleichbleibenden Sorptionswärme, wegen des nach jeder Gaszugabe nur wenig angestiegenen Druckes und wegen des kontinuierlich ansteigenden Filmwiderstandes festgestellt werden kann, die beiden Volumenphasen des gelösten Wasserstoffs nebeneinander vorliegen.

Andererseits ist in Analogie zu den am Palladiumrohr gemachten Untersuchungen (41, 42, 43) anzunehmen, daß bis zum H/Pd-Verhältnis von 0,13, gleichsam fließend ineinander übergehend, drei unterschiedliche Reaktionsschritte ablaufen. Auf der Filmoberfläche entstehen starke Adsorptionskomplexe, in der Filmoberfläche bzw. innerhalb der obersten Atomlagen eines Filmes reichern sich Wasserstoffatome an und schließlich werden Wasserstoffatome im Filminnern unter Bildung der α -Volumenphase gelöst. Die drei genannten Reaktionsschritte sind so eng miteinander verknüpft, daß aufgrund der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Größen, keine Angaben über den Anteil der einzelnen Schritte am Gesamtreaktionsschritt gemacht werden können.

Zieht man den stark abfallenden Sorptionswärmeverlauf in Betracht, so wird man vermuten, daß, bis zum Auftreten der oberen Grenze für die reine α -Lösungsphase, ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs auf der Filmoberfläche stark chemisorbiert wird. Kenntnisse über die Adsorbatkonzentrationen auf der Filmoberfläche sind aus Untersuchungen des Elektronenaustrittspotentials er-

hältlich. Aus der Arbeit von Ritter (8) ist zu ersehen, daß bei 77 K das Austrittspotential mit zunehmender Zahl der zugegebenen Wasserstoffmoleküle langsamer anwächst als bei 273 K. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Konzentration der auf der Filmoberfläche gebildeten Adsorptionskomplexe mit steigender Zahl der zugegebenen Wasserstoffteilchen bei 77 K langsamer zunimmt als bei 273 K. Dies ist in Übereinstimmung damit, daß ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs im Film aufgenommen wird, wo der Wasserstoff wegen der geringen Eindringtiefe der verwendeten UV-Strahlen nicht registriert werden kann. Bei Ritter wird das gemessene Austrittspotential bis zu einem H/Pd-Verhältnis von annähernd 0,15 erkennbar größer und hat damit praktisch den gleichen Wert wie bei 273 K erreicht. Die Vermutung, daß die Ausbildung einer Monoadsorptionsschicht auf der Filmoberfläche in der eigenen Arbeit erst bei einem H/Pd-Verhältnis von 0,13 abgeschlossen ist, dürfte hiermit bestätigt sein.

Wie aus Abb.29 weiterhin ersichtlich ist, sinken im Koexistenzbereich der beiden Lösungsphasen des Wasserstoffs, welcher sich vom H/Pd-Verhältnis 0,13 bis zum H/Pd-Verhältnis 0,665 erstreckt, die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Absorptionswärmen von 38 auf 31 kJ/mol ab. Die Anfangswerte stimmen recht gut mit den für Raumtemperatur in der Literatur auffindbaren Werten überein, welche durchschnittlich 39 kJ/mol betragen.

Die in diesem Belegungsbereich gemessenen Absorptionswärmen sind mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Wenn bei einem schleppend verlaufenden Absorptionsvorgang, schätzungsweise 4 Minuten nach der Gaszugabe, einige Zeit lang eine Wärmemenge frei werden sollte, welche kleiner als die Wärmemenge ist, die eigentlich durch Wärmeaustausch dem Thermostaten zugeführt werden könnte, so würde sich diese langsam frei werdende, kleine Wärmemenge im Temperaturdiagramm nicht bemerkbar machen, so daß ein zu kleiner gemessener Absorptionswärmewert resultieren würde.

Aufgrund der eigenen, während der Messungen gemachten Beobach-

tungen wird vermutet, daß der soeben beschriebene Fall wirklich eintritt, durch welchen der gefundene leichte Absorptionswärmeabfall zufriedenstellend erklärbar wird. Fast zwangsläufig wird auch die große Streuung der Meßpunkte verständlich, wenn bedacht wird, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme, die in noch nicht durchschaubarer Weise von auch nur teilweise bekannten Fakten abhängig ist, unterschiedlich groß sein kann. Hinzu kommt, daß bei jedem Meßversuch der Wärmeaustausch zwischen der Kalorimeterkugel und dem Thermostaten unterschiedlich intensiv verläuft. Jedenfalls können die gemessenen Sorptionswärmewerte eigentlich nur zu klein ausfallen, und gerade deshalb unterscheiden sie sich deutlich von denen, welche von Lynch und Flanagan (42) ebenfalls bei tiefen Temperaturen gemessen wurden. Diese Autoren finden für die Absorptionswärme im Zweiphasenbereich einen oberen Wert von 30 kJ/mol. Allerdings hatten sie ihr Kalorimeter nicht bei den Meßtemperaturen 77 bzw. 195 K geeicht, so daß die Richtigkeit ihrer gemessenen Werte bezweifelt werden muß.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß aufgrund der bei 273 und 178 K gemachten Beobachtungen die Messung von Absorptionswärmen keinesfalls mehr als selbstverständlich angesehen werden kann. Offensichtlich hat der gelöste Wasserstoff bei 77 K keinen derart starken, ändernden Einfluß auf die Filmeigenschaften, daß erkennbare Auswirkungen auf das Kalorimeterverhalten entstehen. Dieser Befund ist schwer verständlich und steht vermutlich mit der bei tiefen Temperaturen auftretenden Anomalie vieler Eigenschaften des Palladium/Wasserstoff-Systems im Zusammenhang. Zwar wird angenommen, daß sich bei 77 K während der Wasserstoffaufnahme durch den Palladiumfilm der Wert der Konstante r nicht meßbar verändert, aber letztlich muß vor der endgültigen Klärung der hier aufgeworfenen Fragen zunächst untersucht werden, welche Faktoren den Wert für r bestimmen und wie groß ihr Einfluß auf das Kalorimeterverhalten ist. Diese Untersuchungen können jedoch sicherlich nicht an wasserstoffbeladenen Palladiumfilmen gemacht werden, sondern, der einfacheren Verhältnisse wegen, an Filmen aus Materialien unterschiedlicher, bekannter Eigenschaften.

7. Bewertung der Meßergebnisse

Aus der in 6. vorgenommenen Deutung der Meßergebnisse kristallisiert sich als Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit das Bemühen heraus, die Meßergebnisse so zusammen zu fassen, daß nachfolgend der gesamte Ablauf des Absorptionsvorganges beschrieben werden kann, wobei Adsorptionsprozesse allerdings nicht außer acht gelassen werden können.

Hierzu gehört auch eine allgemeine Betrachtung der bei der Wasserstoffbelegung der Filme gemessenen Widerstandsänderungen, welche an dieser Stelle nachgeholt wird.

Bei einer Meßtemperatur allein lassen sich mit Hilfe der Widerstandsmessung keine Erkenntnisse über den Adsorptionsvorgang und den Übergang zur Absorption gewinnen. Man erhält nämlich in jedem Fall eine Widerstandskurve mit einem Maximum und einem bei genügend großer Wasserstoffbelegung sich ausbildenden Minimum. Die Belegungen, bei welchen diese charakteristischen Änderungen im Kurvenverlauf auftreten, zeigen eine Abhängigkeit von der Meßtemperatur, welche sich folgendermaßen zu erkennen gibt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Filmdicken benötigt man bei tieferen Temperaturen vergleichsweise weniger Wasserstoff, um ein Widerstandsmaximum zu erreichen. Bezogen auf das jeweilige Widerstandsmaximum verschiebt sich zudem das Widerstandsminimum mit sinkender Temperatur näher zum Widerstandsmaximum hin. Es sieht so aus, als ob der in die Oberfläche eingedrungene Wasserstoff den Filmwiderstand weniger stark beeinflußt als der stark chemisorbierte. Gesicherte Angaben darüber, welchen Teil die unterschiedlichen Arten des gebundenen Wasserstoffs zur beobachteten Widerstandsänderung beisteuern können, sind in der Literatur nicht auffindbar, jedoch erhält man dadurch, daß man eine Verschiebung der charakteristischen Punkte des Widerstandsverlaufes beobachten kann, wenigstens einen Hinweis dafür, daß verschiedene Vorgänge nebeneinander ablaufen. Wenn nämlich ausschließlich Adsorptionsvorgänge stattfinden wür-

den, wäre wahrscheinlich für alle Meßtemperaturen ein Widerstandsverlauf zu erwarten, in dem diese herausragenden Meßpunkte bezüglich der Wasserstoffbelegung an derselben Stelle auftreten würden, wie dies z.B. am Nickel/Wasserstoff-System beobachtet werden konnte (16).

Es wird oftmals die Ansicht vertreten, daß der Absorptionsprozeß, welcher den Durchtritt des Adsorpts durch die Oberfläche des Adsorbens beinhaltet, infolge der hierfür benötigten, großen Aktivierungsenergie erst einsetzen könne, nachdem die Palladiumprobenoberfläche mit chemisorbiertem Wasserstoff vollständig besetzt ist. Das Vorhandensein einer großen Aktivierungsenergie wird aus den in 5.2 erwähnten Untersuchungen der thermischen Wasserstoffdesorption und des Isotopenaustausches deutlich. Ebenso lassen die hier vorgenommenen Sorptionswärmemessungen vermuten, daß die oben vorgetragene Meinung, für Temperaturen um 273 K, weitgehend gültig ist, zumal die Größenordnung der vom erwarteten Verhalten abweichenden Meßergebnisse durch Lücken in der Filmgitterstruktur, und möglicherweise durch Verunreinigungen-mengen erklärbar erscheint.

In Anbetracht dessen, daß bei 178 K und besonders bei 77 K die kinetische Energie des Wasserstoffs geringer, und der Anteil des zugegebenen Wasserstoffs, welcher nicht auf der Filmoberfläche verbleibt, frühzeitig erheblich größer ist als bei 273 K, könnte man sich veranlaßt sehen, für tiefere Temperaturen einen Mechanismus der Absorption mit kleinerer Aktivierungsenergie für den Durchtritt des Wasserstoffs durch die Filmoberfläche in Erwägung zu ziehen.

In 5.2 angegebene Literaturstellen, welche u.a. Messungen der Aktivierungsenergie für die Diffusion der Wasserstoffatome im Innern einer Palladiumprobe zum Inhalt haben (32, 33), deuten darauf hin, daß diese Aktivierungsenergie bei Temperaturen unterhalb von ungefähr 200 K einen kleineren Wert aufweist als bei höheren Temperaturen. Vielleicht ist die Aktivierungsenergie

für den Durchtritt des Adsorpts durch die Oberfläche des Adsorbens gleichfalls temperaturabhängig. Darauf kann ebenfalls die gesicherte Beobachtung hindeuten, aus welcher hervorgeht, daß bei tiefen Temperaturen im Film aufgenommener Wasserstoff schon bei 250 K desorbiert werden kann, woraus sich eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 54 bis 58 kJ/mol ableiten läßt (21).

In diesem Zusammenhang sei noch einmal daran erinnert, daß Wasserstoff, welcher von einer Palladiumprobe bei Raumtemperatur, unter Einwirkung kleiner Wasserstoffgasdrücke aufgenommen wird, sich in der Oberflächenschicht der Probe anreichern und mit einer Aktivierungsenergie von 146 kJ/mol wieder entfernt werden kann (21). Neben einer für möglich gehaltenen Temperaturabhängigkeit jener Energie, welche der Wasserstoff für das Durchdringen der Probenoberfläche benötigt, besteht eine Möglichkeit zur Erklärung der unterschiedlichen Desorptionsaktivierungsenergien vor allem darin, daß die bei hohen Temperaturen aus der Palladiumprobe entfernbaren Wasserstoffatome an Verunreinigungsmengen oder Gitterdefekten gebunden sind, während die bei erheblich tieferen Temperaturen desorbierbaren Wasserstoffatome direkt aus dem Probenvolumen kommen könnten.

Der augenblickliche, aus der Literatur zusammengetragene Wissensstand über die Reaktionsschritte, welche am Ende zur Absorption des Wasserstoffs im Inneren einer Palladiumprobe führen, ist noch unzureichend. Aus der eigenen Arbeit scheint eindeutig hervorzugehen, daß Wasserstoffatome erst innerhalb des Filmes gelöst werden, sobald das chemische Potential des Wasserstoffs, das durch den über dem Film befindlichen Wasserstoffgasdruck vorgegeben ist, einen bestimmten Wert übersteigt, während die zuvor vom Film aufgenommenen Wasserstoffatome sich lediglich in Oberflächennähe anreichern. Bei tiefen Temperaturen werden Wasserstoffatome im Film gelöst, noch bevor alle Oberflächenplätze, auf welchen starke Adsorptionskomplexe entstehen können, mit Wasserstoff besetzt sind. Aus den für eine Gaszugabe

erhaltenen Temperatur- und widerstandsdiagrammen, läßt sich ableiten, daß die Vorgänge der Anreicherung von Wasserstoffatomen in der Filmoberfläche bzw. der Aufnahme kleiner Wasserstoffmengen im Filmvolumen jeweils schneller verlaufen als die Vorgänge, welche zur endgültigen Chemisorption von Wasserstoff auf der Filmoberfläche führen. Bemerkenswerterweise haben diese Vorgänge, wie aus den r/C -Werten und auch aus den k_D -Werten hervorgeht, einen gewissen Zeitbedarf, welcher die Vermutung nahelegt, daß jeglicher Prozeß über dieselbe Form eines präadsorbierten Wasserstoffs als Zwischenstufe abläuft.

Diese Ergebnisse der eigenen Arbeit werden den von anderen Autoren über den Mechanismus des Absorptionsvorganges entwickelten Vorstellungen gegenübergestellt. Diese Autoren stützen ihre Meinung auf Messungen, welche noch im Torr-Druckbereich und bei Temperaturen größer als Raumtemperatur durchgeführt wurden. Unter derartigen, mit den in der hier vorliegenden Arbeit schwerlich vergleichbaren Meßbedingungen, sollten erfahrungsgemäß eigentlich alle Plätze einer Probenoberfläche mit stark chemisorbiertem Wasserstoff besetzt sein, bevor mit der Absorptionsuntersuchung begonnen wird, so daß sich bei einer Wasserstoffzugabe wirkliche Oberflächenzustände des Wasserstoffs nicht mehr bemerkbar machen sollten. Mit Hilfe von Desorptionsuntersuchungen lassen sich alle Zustände wohl nachweisen, aber da die in einer Palladiumprobe gelösten Wasserstoffatome sich gegenüber den auf der Probenoberfläche adsorbierten Wasserstoffatomen fast immer in einer großen Überzahl befinden, machen sich beim Vorhandensein mehrerer, verschiedenartiger Reaktionsschritte Umlagerungen des adsorbierten Wasserstoffs auf der Oberfläche undeutlich bemerkbar. Daher sind der Interpretation der Meßergebnisse, welche über den Formalismus der Reaktionsordnungen erfolgt, weite Grenzen gesetzt.

Die vorgeschlagenen Absorptionsmechanismen sind deshalb alle nicht befriedigend und in ihren Einzelheiten zumeist unvollständig. Stellvertretend für die übrigen, soll nur andeutungs-

weise das Reaktionsschema für den Absorptionsablauf vorgezeigt werden, welches Bucur (48) erst neulich angegeben hat. In seiner Arbeit sind Hinweise über thematisch gleichartige Arbeiten anderer Autoren zu finden. Bucur benutzte für seine Untersuchungen eine Microwaage, mit welcher er die zeitliche Massenänderung einer Palladiumprobe sowohl bei der Wasserstoffaufnahme als auch bei der Wasserstoffabgabe registrierte. Für verschiedene, fiktive Reaktionsabläufe werden zunächst rein formale Beziehungen hergeleitet, in welchen die Geschwindigkeit, mit welcher sich jeweils gegebenenfalls die Masse der Palladiumprobe ändern sollte, zum Ausdruck kommt. Die Reaktionsabläufe können letztlich auseinandergehalten werden, weil die Probendicke, die spezifische Oberfläche und die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in unterschiedlicher Weise in die aufgestellten Beziehungen eingehen. Bucur findet, daß die erhaltenen Meßergebnisse am ehesten mit einer solchen Beziehung in Einklang zu bringen sind, gemäß welcher der Absorptionsablauf etwa so aussehen wird. Der Wasserstoff wird in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schwach chemisorbiert und geht unmittelbar, mit der größten beobachtbaren Geschwindigkeit, in den gelösten Zustand über. Erst wenn zwischen dem Wasserstoff in der Gasphase und dem im Probenvolumen gelösten Wasserstoff ein Gleichgewicht besteht, setzt ein sehr langsam verlaufender Oberflächendiffusionsvorgang ein, wobei schwach chemisorbierter Wasserstoff in einen sehr stark chemisorbierten Wasserstoff übergeht.

Eine weitergehende Beschreibung der in der soeben behandelten Arbeit aufgefundenen Ergebnisse erübrigt sich. Die dort entwickelten, oft vagen Vorstellungen können aufgrund der eigenen, in der Arbeit begründeten Erfahrungen nicht widerspruchsflos übernommen werden. So bringt z.B. Bucur den schwach chemisorbierten Wasserstoff, den Vorläufer des gelösten Wasserstoffs, merkwürdigerweise mit dem auf einer Pd-(111)-Einkristalloberfläche adsorbierten Wasserstoff, welchem eine Adsorptionswärme von 87 kJ/mol zukommt (20), in einen vergleichenden Zusammenhang. In seiner Arbeit bleibt eine zunächst in der Oberflächen-

sonicht der Palladiummohrprobe erfolgende Anreicherung von Wasserstoff, als Zwischenstufe des Absorptionsablaufes, unerwähnt. Auch das Auffinden eines stark adsorbierten Wasserstoffs, welcher erst in der letzten Phase des Absorptionsvorganges auftreten soll, scheint fragwürdig zu sein, und mehr noch die Vermutungen, die betreffs dessen Charakter angestellt werden.

Nach vorübergehendem Exkurs stellt sich einem die eigene Arbeit als ein Fortschritt dar. Aber es wird dabei nicht vergessen, daß die Deutung der durch die kalorimetrischen Untersuchungen erhaltenen Meßergebnisse teilweise auf Annahmen beruht, die noch genau überprüft werden müssen. Besondere Aufmerksamkeit sollte u.a. den Nachforschungen zuteil werden, welche sich mit der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsmechanismus befassen. Auf diesem Gebiet sind sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen vonnöten. Vor allem letztere hätten die Aufgabe, die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Diffusion der Wasserstoffatome im Inneren einer Palladiumprobe ursächlich zu erklären, und könnten möglicherweise zugleich verschiedenartige Mechanismen des Durchtritts von Wasserstoffatomen durch eine Metalloberfläche als wahrscheinlich erscheinen lassen. Aller Voraussicht nach ist ein Tunneleffekt der Wasserstoffatome als eine solche, noch nachzuprüfende Erklärungsmöglichkeit anzusehen. Mit dem Vorhandensein eines derartigen Effektes, ließe sich die Beobachtung besser verstehen, daß bei tiefen Temperaturen Wasserstoff im Film gelöst wird, noch bevor alle Oberflächenplätze mit Wasserstoff besetzt sind, auf welchen starke Adsorptionskomplexe entstehen können.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden unter UHV-Bedingungen polykristalline Palladiumfilme mit einer Schichtdicke zwischen 48 und 172 Å hergestellt. Diese Filme werden bei 273 K, 178 K und 77 K bekannten Wasserstoffgasmengen schrittweise ausgesetzt.

Die bei der Adsorption bzw. Absorption des Gases freiwerdenden Wärmemengen werden mit einem sphärischen Kalorimeter gemessen. Auf diese Weise kann, in Abhängigkeit von der Anzahl der vom Film aufgenommenen Wasserstoffmoleküle, eine differentielle Sorptionswärme gemessen werden. Gleichzeitig wird die durch die Wasserstoffaufnahme verursachte Änderung des elektrischen Filmwiderstandes mitverfolgt. Nach jedem Gasbelegungsschritt wird außerdem der sich über dem Film einstellende Wasserstoffgasdruck gemessen.

Aufgrund der bei 273 K gemessenen Sorptionswärmewerte muß man annehmen, daß es auf der Filmoberfläche vornehmlich zwei verschiedenartige Bereiche mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung der Palladiumoberflächenatome gibt. Die Sorptionswärmen betragen bei schwacher Besetzung dieser Bereiche mit Wasserstoffatomen entweder 98 oder 90 kJ/mol. Aus dem zeitlichen Verlauf der Wärmeentwicklung bei einem Gasbelegungsschritt, und in viel geringerem Maße auch aus dem zeitlichen Verlauf der dabei auftretenden Filmwiderstandsänderung, scheint man erkennen zu können, daß es auf der Filmoberfläche weitere Bezirke geben muß, auf welchen der auf die Filmoberfläche auftreffende Wasserstoff zunächst mit schwacher Bindungsenergie atomar gebunden wird, und von denen aus anschließend der Wasserstoff durch Oberflächendiffusion auf die obengenannten Chemisorptionsplätze gelangt.

Es wird gezeigt, daß bei 273 K nahezu alle Oberflächenplätze, auf denen zwischen Adsorbens und Adsorbat eine starke Bindung zustande kommen kann, mit Wasserstoffatomen besetzt sind, ehe Wasserstoff in die Oberflächenschicht eines Palladiumfilmes eindringt. Der letztgenannte Vorgang hängt sehr stark vom inneren Aufbau der Palladiumfilme ab. Er setzt bei den sehr dünnen Filmen besonders frühzeitig ein, weil deren Gitterstruktur vermutlich stark gestört und aufgeweitet ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß etwaige Verunreinigungen diesen Vorgang mit beeinflussen.

Bei 178 K wird anfänglich der zugegebene Wasserstoff unter Freisetzung einer Sorptionswärme von 100 kJ/mol auf der Filmoberfläche gebunden. Schon nachdem schätzungsweise erst jeder fünfte Oberflächenplatz mit einem Wasserstoffatom besetzt ist, wird nur noch ein Teil des zugegebenen Wasserstoffs chemisorbiert, während das restliche Gas in die Oberflächenschicht der Palladiumfilme eindringt. Dies ist aus dem Abfall der Sorptionswärme-
werte zu ersehen.

Solange sich der Wasserstoff in der Filmoberfläche anreichert, ändern sich die Filmeigenschaften nur unwesentlich. Sobald aber im ganzen Film Wasserstoff gelöst wird, ändern sich u.a. die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte und die Wärmekapazität des Palladiumfilmes. Es besteht der dringende Verdacht, daß sich diese Veränderungen im Wärmeaustausch zwischen der Kalorimeterkugel und dem Thermostaten bemerkbar machen, so daß sich mit Hilfe des Kalorimeters nachweisen läßt, wann erstmalig Wasserstoff in der α -Volumenphase gelöst vorliegt. Nach einer Gaszugabe stellt sich dann stationär eine höhere Temperatur der Kalorimeterkugel ein.

Die gemessenen Wasserstoffgasdrücke und die Anzahl der zugegebenen Wasserstoffteilchen lassen sich in einen funktionellen Zusammenhang bringen. Die Beziehung für die Langmuirsche Adsorptionsisotherme ist sowohl in der Form für die dissoziative Adsorption als auch in der Form für die molekulare Adsorption des Wasserstoffs gleich gut erfüllt. Diese Beziehung ist also ziemlich unspezifisch, und sie gilt auch, wenn ein großer Teil des zugegebenen Wasserstoffs in die Oberflächenschicht eines Palladiumfilmes eindringt oder gar im Film gelöst wird. Sie ist also insoweit hilfreich, als aus deren Auftragung Abschnitte mit unterschiedlichen Geradenneigungen erkennbar sind. Offensichtlich werden hierdurch verschiedenartige Vorgänge angezeigt.

Bei 77 K schließlich findet gleich mit der ersten, vollständig auf den Film gelangenden Wasserstoffzugabe ein Eindringen des Wasserstoffs in die Oberflächenschicht statt. Da das Ausmaß

dieses Vorganges sehr von den Filmeigenschaften abhängig ist, ist die Übereinstimmung zwischen den an den einzelnen Filmen gemessenen Sorptionswärmewerten nicht so gut wie bei den höheren Meßtemperaturen, so daß sich nur schwer ein einheitlicher Sorptionswärmeverlauf angeben läßt. Anders als bei 273 K und 178 K wirkt sich hier der Einbau von Wasserstoffatomen nicht so stark auf die Filmeigenschaften aus, daß Auswirkungen auf das Kalorimeterverhalten erkennbar wären. Das ist sicherlich deshalb so, weil viele Eigenschaften des Palladium/Wasserstoff-Systems bei tiefen Temperaturen eine Anomalie aufweisen, wie z.B. die spezifische Wärme, mit einem Maximum bei 55 K.

Die Vorgänge der Adsorption von Wasserstoff auf der Filmoberfläche, der Anreicherung von Wasserstoff in oberflächennahen Bereichen des Palladiumfilmes und der Absorption von Wasserstoff im Filminnern lassen sich bei 77 K nicht voneinander trennen. Sie alle laufen, weitgehend gleichzeitig, nebeneinander ab, bis so viel Wasserstoff im Film gelöst ist, daß bei weiteren Gaszugaben die beiden Volumenphasen des gelösten Wasserstoffs nebeneinander vorliegen. Im ersten Belegungsbereich sinken die gemessenen Sorptionswärmen bis auf 39 kJ/mol ab. Im sich anschließenden Koexistenzbereich beider Lösungsphasen, in dem die zugegebene Wasserstoffmenge vollständig absorbiert wird, findet man einen zögernden Abfall der gemessenen Sorptionswärmewerte von 38 auf 31 kJ/mol.

Aus dem unterschiedlichen zeitlichen Verlauf sowohl der Wärmeentwicklung als auch der Widerstandsänderung bei dem Absorptionsvorgang, in Abhängigkeit von der zugegebenen Gasmenge, läßt sich folgern, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Absorptionsvorgang abläuft, erheblich von der Zahl der Sorptionsplätze auf der Filmoberfläche abhängt. Mit zunehmender Konzentration der im Film gelösten Wasserstoffatome wird die Absorptionsgeschwindigkeit zusehends kleiner. Es hat den Anschein, als ob diese Tatsache mit den komplizierten Bindungsverhältnissen des Palladium/Wasserstoff-Systems in Beziehung gebracht

werden könnte. Es wird angenommen, daß wegen der relativ kleinen Absorptionsgeschwindigkeiten die in diesem Bereich gemessenen Sorptionswärmewerte aus apparativen Gründen etwas zu klein ausfallen.

Insgesamt gibt die hier vorliegende Arbeit Anlaß, die Wirkungsweise des hier verwendeten Kalorimeters genauer zu untersuchen. Daß gewisse Unsicherheiten bei der Sorptionswärmebestimmung erst jetzt zutage treten, liegt daran, daß das Kalorimeter bisher zum Studium von Systemen verwendet wurde, in denen Adsorptionsvorgänge sehr schnell nach einer bekannten Reaktionsordnung ablaufen, wobei sich die Filmeigenschaften nicht wesentlich verändern.

Es stellt sich heraus, daß genaue Messungen der Absorptionswärmen im Zweiphasenbereich mit diesem Kalorimeter erst möglich werden, wenn man einen Thermostaten besitzt, der es erlaubt, die freigewordene Wärmemenge adiabatisch zu messen. Weiterhin wird gezeigt, einen wie großen Einfluß der unterschiedliche Filmaufbau auf die gemessenen Sorptionswärmen hat.

Es wäre daher wünschenswert, daß die Eigenschaften von Palladiumfilmen umfassend untersucht würden. Zur Herstellung der Filme wäre eine automatische Steuerung des Aufdampfvorganges sicherlich unumgänglich. Eine Wiederholung der hier gemachten Untersuchungen, an Filmen mit definierten Eigenschaften, wird als sehr sinnvoll betrachtet. Man könnte dann bei noch mehr Meßtemperaturen einen genaueren Verlauf der Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Wasserstoffbelegung angeben, und vor allem hätte man dann die Möglichkeit, den Einfluß der Filmstruktur auf den Absorptionsvorgang gezielt zu studieren.

Lebenslauf

19. April 1946 als Sohn des techn. Kaufmanns
Siegfried Löchner und seiner Ehefrau
Maria geb. Bieniek in Stuttgart
geboren
- 1952 - 1957 Besuch der Volksschule in Gerlingen
- 1957 - 1966 Besuch des Leibniz-Gymnasiums in
Stuttgart
- März 1966 Reifeprüfung
- Mai 1966 Immatrikulation an der Universität
Erlangen-Nürnberg für das Fach Chemie
- Mai 1969 Vordiplomprüfung
- Juni 1972 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- September 1972 bis
September 1973 Diplomarbeit im Institut für Physi-
kalische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- Oktober 1973 Beginn der Arbeiten zu der vorliegen-
den Dissertation im Institut für Physi-
kalische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. G. Wedler

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197